This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.*
Band LXIII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXXXXVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1847.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 63-64
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des LXIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber gewisse Phänomene des elektrischen Glühens und über die Zersetzung des Wassers durch die Wirkung der Wärme; von W. R. Grove 1

Ueber die Natur des Santonins und die Gesetze der Harzbildung; von Dr. Wilhelm Heldt 10

Ueber die Milchsäure und ihre Salze; von H. Engelhardt und B. Maddrell 83

Ueber Zinnsalzfabrication; von C. Nöllner 120

Ueber die Darstellung der Hippursäure; von William Gregory . 125

Analyse des Bitterwassers von Friedrichshall bei Hildburghausen im Herzogthum Sachsen-Meiningen 127

Analyse des Pfannensteins, erhalten bei der Gewinnung des Kochsalzes aus dem Friedrichshaller Bitterwasser 135

M644295

Zweites Heft.

Seite

Ueber die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte; von Dr. Städeler 137

Ueber einige Platincyanverbindungen; von Bernard Quadrat . . 164

Untersuchung der Kaffebohnen; von Dr. F. Rochleder 193

Ueber die Boheasäure und Gerbsäure der Blätter von Thea bohea; von Demselben 202

Ueber ein merkwürdiges Vorkommen von metallischem Kupfer in zersetztem Basalt; von R. Rhodius 212

Analyse des Mineralwassers zu Liebenstein im Herzogthume Sachsen-Meiningen; von J. Liebig 221

Untersuchung der Mineralquelle zu Kostreinitz in der untern Steyermark; von Dr. Franz Hruschauer 229

Ueber den Procefs der Sodabereitung; von Bodo Unger . . . 240

Ueber Fäulnifsproducte des Thiercaseins; von Paul Iljenko . . . 264

Ueber die Liebig'sche Darstellungsmethode arsenfreien Antimons; von Dr. A. Bensch 273

Ueber den Kobalt- und Nickelgehalt des Braunsteins; v. W. Gregory 277

Ueber die Wirkung des Zinks auf selenige Säure; von Wöhler . 279

Drittes Heft.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol; von H. Noad 281

Ueber einige Oxydationsproducte des Cumols mittelst Salpetersäure; von F. A. Abel 308

Analyse der Thermalquelle von Bath (Kingsbath); von Georg Merck und Robert Galloway 318

Analyse der Asche des Apfelsinenbaums (Citrus Aurantium); von Henry How und Thomas Rowney 333

Seite

Beiträge zur Chemie der Platinmetalle; von C. Claus 337

Beobachtungen über den Harn und das Blut diabetischer Kranken; von J. Fonberg 360

Ueber einige Zersetzungsproducte der fixen Oele in Berührung mit Schwefel; von Th. Anderson 370

Chemische Untersuchung einiger vorzüglichen Weine des Rheingaus von dem Jahrgange 1846; nebst einigen Worten über den Werth der Weine und über Nachgährung; von Prof. Dr. R. Fresenius 384

Analyse des Schwerspaths von Naurod im Herzogthum Nassau; nebst einigen Andeutungen betreffend eine nothwendige und rationelle Correction bei Anwendung gewisser analytischer Methoden; von Demselben 390

Ueber die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren; von Alexander Crum 394

Quantitative Bestimmung des Chroms in seinen Verbindungen durch Kohlensäure; von H. Vohl 398

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIII. Bandes erstes Heft.

Ueber gewisse Phänomene des elektrischen Glühens und über die Zersetzung des Wassers durch die Wirkung der Wärme;

von *W. R. Grove.*

In einer früheren Abhandlung über die Anwendung der voltaischen Elektricität zur Erleuchtung von Minen *) habe ich die auffallende Schwächung der Intensität des glühenden Platindrahts erwähnt, wenn derselbe mit einer Wasserstoffatmosphäre umgeben wird. Dieselbe Erscheinung tritt, wiewohl in geringerem Grade, bei anderen Gasen ein. Davy fand, dafs die Leitungsfähigkeit eines Drahts im Verhältnifs mit dem Grade seiner Erwärmung abnahm: dieses als richtig angenommen, würde die Menge des in dem Voltameter erhaltenen Gases in umgekehrtem Verhältnifs zu der Intensität des Glühens des Drahts stehen.

Bei verschiedenen Gasen erhielt ich die folgenden Resultate, indem ich dieselbe Batterie, denselben Draht und das nämliche Gefäfs anwandte:

*) Philos. Magaz. Decbr. 1845.

Gas, das den Draht umgab	Kubikzoll Gas in dem Voltameter in 1 Minute entwickelt
Wasserstoffgas	7,7
Oelbildendes Gas	7,0
Kohlenoxyd	6,6
Kohlensäure	6,6
Sauerstoff	6,5
Atmosphärische Luft, auf 2 Atmosphären verdichtet	6,5
Stickstoff	6,4
Atmosphärische Luft	6,4
Verdünnte Luft	6,3
Chlor	6,1

Um das Verhältnifs zwischen der strahlenden Wärme des Platindrahts in verschiedenen Gasen aufzufinden, brachte ich die Kugel eines Thermometers in eine gewisse Entfernung von dem glühenden Platindraht, der zuerst mit Wasserstoffgas und hierauf mit atmosphärischer Luft umgeben wurde.

Der Thermometer stieg in dem Wasserstoff um $7\frac{1}{2}°$ in 5 Minuten und in der Luft um 15° in derselben Zeit. Daher ist sowohl die Intensität des Lichts, wie der Wärme, in der Luft gröfser, als in Wasserstoffgas.

Ich gehe nun zur Betrachtung der Wirkung des glühenden Platindrahts auf verschiedene Gase über. Das Glühen wurde in jedem Falle zur möglichsten Stärke getrieben und die Gase später genau zu ihrer anfänglichen Temperatur abgekühlt. Ich wandte hierbei einen Apparat an, wie solcher auf der beigehefteten lithographischen Tafel Fig. 1 dargestellt ist. Die innere Röhre enthielt den eingeschmolzenen Platindraht*) in dem zu prüfenden Gase und war in ein Gefäfs mit destillirtem Wasser gestellt, das zuweilen mit einer zollhohen Schichte von Oel bedeckt war.

*) In diesem und dem folgenden Apparat bestehen die Leitungsdrähte vom Quecksilber zum Platindraht aus Kupfer.

Bei Versuchen mit Quecksilber wurde dagegen der Fig. 2 dargestellte Apparat angewandt.

Das zugeschmolzene Ende der gebogenen Glasröhre tauchte in Wasser oder Oel, um das Schmelzen zu verhindern.

Stickoxydgas zeigte über destillirtem Wasser eine je nach der Hitze des Platindrahts verschiedene Contraction; bei dem besten Versuch wurde es auf ¼ des ursprünglichen Volums reducirt. Der Rückstand war Stickstoff, das Wasser enthielt Salpetersäure.

Ueber Quecksilber war die Wirkung nahe dieselbe; das Quecksilber wurde angegriffen und es zeigten sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure.

Stickoxydul wurde in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt; das Volum nahm um 35 pC. zu, doch konnte ich nie 50 pC., oder die theoretische Menge erhalten.

Kohlensäure erlitt keine merkliche Aenderung.

Ammoniak verdoppelte sein Volum; es wurde nun von Wasser nicht mehr absorbirt und gab auf 3 Volum Wasserstoff 1 Volum Stickstoff.

Oelbildendes Gas erlitt eine geringe Contraction, setzte Kohle ab und war nun ein Gemenge von Wasserstoffgas und ölbildendem Gas, doch konnte ich letzteres nie vollständig zersetzen.

Stickstoff erlitt keine Aenderung.

Sauerstoff zeigte eine sehr geringe Contraction, die $^1/_{10}$ seines Volums betrug; der angewandte Sauerstoff war sehr rein, aus chlorsaurem Kali und Braunstein dargestellt, oder auch aus Wasser durch Elektrolyse; seine Eigenschaften waren durch das Glühen des Drahts nicht geändert. Ich schreibe die Contraction einer geringen Menge von vorhandenem Wasserstoff zu, der Platindraht war weder an Gewicht noch Aussehen geändert, selbst nicht nach mehrstündigem Glühen.

Chlor gab über Wasser weifse Dämpfe; ein graugelbes Pulver legte sich nahe am Platindraht an das Glas an. Es bestand aus Platinchlorür. Der gröfsere Theil des Chlors verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wasserdampfes; zu Ende des Versuchs beträgt das Volum nur noch die Hälfte des ursprünglichen und dieser Rückstand ist Sauerstoff.

In einem dem zweiten ähnlichen Apparate versuchte ich die Wirkung des glühenden Drahts auf Brom und auf Chlorjod. Die Röhre wurde mit der Flüssigkeit gefüllt und das offene Ende in eine enge Röhre mit derselben Flüssigkeit getaucht. Aus beiden Flüssigkeiten entwickelt sich Gas, das zu meinem Erstaunen Sauerstoff war. Bei einem Versuch erhielt ich $^1/_3$ Kubikzoll davon von einem Volum Chlorjod.

Indem ich den Apparat änderte und weniger von den Flüssigkeiten anwandte, hoffte ich die Sauerstoffentwickelung bis zum Ende zu treiben und dann den Rückstand untersuchen zu können; aber sowohl der Platindraht, als auch das Glas, waren zu sehr durch diese Operation, selbst schon nach kurzer Zeit, angegriffen. Da Chlorjod durch Wasser zersetzt wird, so kann es keine bemerkliche Menge davon enthalten; daher mufs man es ferneren Versuchen überlassen, die Quelle dieses Sauerstoffgases ausfindig zu machen.

Cyangas gab, obwohl in sehr geringer Menge, einen ähnlichen Anflug wie Chlorgas, aber bei der nun sehr hohen Temperatur wirkte es zu stark auf das Quecksilber ein, so dafs ich nach einer Stunde den Versuch unterbrechen mufste.

Wasserstoffgas gab eine merkliche Contraction, die in manchen Fällen $^1/_{10}$ seines Volums betrug. Es war diefs ein unerwartetes Resultat und ich untersuchte es sorgfältig. Es fand sowohl über Wasser, wie über Quecksilber statt. Es wurde sowohl mit dem durch Elektrolyse aus destillirtem Wasser, als auch mit dem aus destillirtem Zink und reiner Schwefelsäure

erhaltenen, beobachtet. Bei zahlreichen Versuchen betrug dieselbe zwischen $^1/_{30}$ und $^1/_{10}$ des ganzen Volums.

Ich schreibe diese Contraction der geringen Menge von Sauerstoff zu, welche der Wasserstoff unter allen Umständen enthält. Phosphor leuchtet immer darin und verursacht eine geringe Contraction; aber selbst hierauf erfolgt eine neue durch den glühenden Draht.

Ein sehr sorgfältiger Versuch wurde in folgender Weise angestellt: destillirtes Wasser wurde mehrere Stunden gekocht, hierauf $^1/_{40}$ des Volumens reine Schwefelsäure hinzugebracht und das Ganze unter der Glocke einer Luftpumpe abgekühlt. Es wurde nun durch Elektrolyse zersetzt und Sauerstoff und Wasserstoff in getrennten Röhren aufgefangen. Das so erhaltene Wasserstoffgas erlitt eine Contraction um $^1/_{26}$; dasselbe Wasserstoffgas gab mit Phosphor weifse Nebel und wurde um $^1/_{90}$ contrahirt.

Es scheint hiernach, dafs das Aequivalent des Wasserstoffs durch die Versuche Dumas vielleicht weniger genau festgestellt ist, als man gewöhnlich annimmt.

Wasserstoffgas und Kohlensäure zu gleichen Volumen gemischt ziehen sich auf 0,48 ihres ursprünglichen Volums zusammen. Der Rückstand besteht aus Kohlenoxyd.

Kohlenoxydgas, das sehr rein und sorgfältig von Kohlensäure befreit war, erlitt durch den glühenden Draht über Wasser eine merkwürdige Veränderung; in einem Versuche dehnte es sich nämlich um $^1/_2$, in den übrigen um $^1/_5$ seines Volums aus. Diese Wirkung fand nicht Statt bei trockenem Gas über Quecksilber und ich wurde dadurch auf die Annahme geführt, dafs die Zunahme von der Zersetzung von Wasserdämpfen und Bildung von Kohlensäure herrühre. Durch Schütteln mit Kalilauge oder Kalkwasser wurde in der That das Gas auf sein ursprüngliches Volum zurückgebracht, aber es enthielt nun ein Volum Wasserstoff, das dem der absorbirten Kohlensäure gleich war.

Vergleicht man diesen letzten Versuch mit den Vorhergehenden, so mufs man sich wundern über die so merkwürdige Umkehrung der Verwandtschaften unter nahezu gleichen Umständen. In dem einen Falle nimmt der Wasserstoff von der Kohlensäure Sauerstoff weg, bildet Wasser und hinterläfst Kohlenoxyd, in dem andern nimmt Kohlenoxyd von dem Wasser Sauerstoff weg, bildet Kohlensäure und hinterläfst Wasserstoff.

Es schien mir daher, dafs der glühende Platindraht keine specifische Wirkung zur Hervorbringung irgend einer Verbindung oder Zersetzung äufsert, sondern dafs er nur das chemische Gleichgewicht labil macht und ich hielt es hiernach nicht für unmöglich, das Wasser durch das glühende Platin zu zersetzen.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelangte ich mit dem Fig. 3 dargestellten Apparat *) zum Ziel.

Ich zog nämlich die Röhre kurz über dem Platindraht aus, so dafs das Wasser nur in dem Verhältnifs durchfloſs, als der Dampf austrat. Bei Anwendung von zwei Zellen der Salpetersäurebatterie wurde zuerst die Luft ausgedehnt und ausgetrieben, dann kochte das Wasser und nach einiger Zeit glühte der Platindraht im Dampf. In diesem Momente wurde eine zitternde Bewegung bemerkt und getrennte Blasen eines permanenten Gases, von der Gröfse eines Stecknadelkopfs, stiegen auf und sammelten sich in der Biegung der Röhre. Es entstand nicht eine fortdauernde Entwickelung, wie bei der Elektrolyse, sondern es schien eine Reihe von schnellen Stöfsen zu sein. Das gesammelte Gas war Knallgas. Man möchte zuerst wohl glauben, dafs die Bildung desselben von Elektrolyse herrühre, aber niemand, der den Versuch sieht, wird es dafür halten. Die Gründe,

*) Ich habe seitdem gefunden, dafs das Wasser oder Oel in dem umgebenden Gefäfse entbehrt werden kann, da das niederfliefsende Wasser genug abkühlt.

die für die Annahme der Zersetzung durch die Hitze sprechen, sind folgende: der Versuch wurde mit destillirtem Wasser und nur zwei Zellen der Batterie angestellt, durch welche das reine Wasser nicht zersetzt wird. Die Zersetzung fand erst bei dem Glühen des Platindrahts statt. Wenn ferner der Draht in der Mitte zerschnitten war, so dafs er zwei Pole bildete und das Wasser durch eine Spirituslampe zum Kochen gebracht wurde, so fand keine Entwickelung von Gas statt.

Aufserdem gaben die äufseren Kupferdrähte, welche sich in kochendem Wasser befanden, kein Gas aus, während der glühende Draht im innern reichlich Gase entwickelte.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Wasser durch Hitze aus einer andern Quelle als der der Elektricität zu zersetzen, kehrte ich wieder zur Anwendung der Batterie zurück, und stellte die Versuche in der Art an, dafs eine Elektrolyse unmöglich stattfinden konnte. Eine an einem Ende zugeschmolzene und daselbst mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehene Glasröhre, wurde mit sorgfältig von Luft befreitem Wasser gefüllt und mit dem offenen Ende in ein Gefäfs mit demselben Wasser gestellt. Das verschlossene Ende wurde darauf mit der Spirituslampe erhitzt, bis die Röhre zur Hälfte mit Dampf angefüllt war. Nun wurde der Platindraht durch die Batterie glühend gemacht und einige Secunden erhalten, worauf der Strom unterbrochen und die Spirituslampe entfernt wurde, so dafs das Wasser allmählig aufstieg. In dem Ende der Röhre blieb eine Blase von der Gröfse eines Senfkorns, welche beim Hitzen detonirte. Der Versuch wurde nun wiederholt und das Glühen längere Zeit unterhalten, aber das Gas konnte nicht über eine sehr begränzte Gröfse vermehrt werden und in der That konnte man diefs auch nicht erwarten, da, wenn gemischte Gase vorhanden gewesen, die Wiedervereinigung jedenfalls Statt gefunden haben würde. Der Versuch wurde hierauf wiederholt und die Gasblase in ein anderes Gefäfs gebracht, worauf sich beim

abermaligen Glühen des Drahts eine neue Blase bildet, welche mit der ersten vereinigt wurde und so fort, wodurch nach zehnstündiger Arbeit hinlängliches Gas für eine Analyse gesammelt war; in dem Eudiometer detonirte es und zog sich auf 0,35 seines ursprünglichen Volums zusammen; der Rückstand war Stickstoff. Der Versuch gab beim Wiederholen dieselben allgemeinen Resultate; der Rückstand enthielt zuweilen etwas Sauerstoff.

Bei diesem Versuch war die Elektrolyse ausgeschlossen, da der glühende Draht sich in (wenn ich so sagen darf) trockenem Dampf befand und der obere Theil der Röhre sich weit über dem Siedepunkt befand.

Geschah die Zersetzung nicht durch die Wirkung der Wärme, so mufs sie durch eine bis jetzt noch unbekannte Wirkung des elektrischen Stroms Statt gefunden haben.

Ich versuchte auch durch eine Reihenfolge von elektrischen Funken durch Dampf eine Zersetzung zu bewirken. Beim Abkühlen der Röhre zeigte sich eine Blase, welche beim Erhitzen detonirte. Da, wie in den vorhergehenden Versuchen, durch länger fortgesetzte Arbeit die Blase sich nicht vermehren liefs, so wurde dieselbe in ein anderes Gefäfs gebracht, worauf sich bei neuen elektrischen Funken abermals eine Blase bildete, welche mit der ersten vereinigt wurde und so fort. Das gesammelte Gas zog sich nach der Detonation auf 0,4 seines ursprünglichen Volums zusammen und bestand dann aus Stickstoff nebst einer Spur Sauerstoff.

Ich versuchte nun von Neuem die Zersetzung des Wassers ohne Anwendung von Elektricität zu bewirken, und gelangte hierzu durch Anwendung einer Silberröhre von 9 Zoll Länge und 0,4 Zoll Durchmesser, welche am Ende mit einem mittelst Gold angelötheten Platindeckel versehen war, worin sich eine engere Röhre von Platin befand, der ganze Apparat wurde mit Wasser gefüllt, dann darin umgekehrt und die Platinröhre

mit dem Löthrohr erhitzt. Beim Umkehren der Röhre stieg eine Blase von der Größe eines Senfkorns in die Röhre, welche beim Erwärmen detonirte. Mehrere Blasen wurden wie früher gesammelt und zogen sich im Eudiometer zu 0,7 zusammen.

Nach diesem Versuch schien es mir wahrscheinlich, dafs, wenn ich glühendes Platin so in Wasser brächte, dafs es sich in einer Atmosphäre von Dampf befände, die Zersetzung stattfinden würde und der sphäroïdische Zustand des Wassers liefs mich hoffen, dafs es möglich sey, das Platin unter den günstigen Bedingungen einige Zeit zu erhalten.

Nach einigen Versuchen gelang es mir bei folgendem Versuch vollkommen. Das Ende eines dicken Platindrahts wurde zu einer Kugel von der Dicke eines Pfefferkorns geschmolzen; luftfreies Wasser, nebst einer darin umgekehrten Röhre, wurde dem Kochen nahe gehalten; die Platinkugel durch den elektrischen Strom dem Schmelzen nahe gebracht, der Strom unterbrochen und das weifsglühende Platin in das Wasser getaucht. Getrennte Blasen stiegen in die Röhre auf und nach mehrmaliger Wiederholung der Operation wurde das gesammelte Gas analysirt. Es detonirte und hinterliefs 0,4 Rückstand, der wie gewöhnlich aus Stickstoff und Sauerstoff bestand. Bei einem folgenden Versuch betrug dieser Rückstand nur 0,25.

Bei diesem Versuch wurde die Elektricität nur dazu benutzt, der Platinkugel die hohe Temperatur mitzutheilen. Doch habe ich auch dieses noch zu vermeiden gesucht und die Platinkugel im Knallgasgebläse erhitzt. Dieser Versuch gab dasselbe Resultat, ja selbst ein besseres, da die Manipulation leichter war. Ich habe damit über einen halben Kubikzoll Gas gesammelt, das sich nach der Detonation auf 0,35 reducirte.

Bei genauer Beobachtung dieses Versuchs fand ich, dafs zuerst die Blasen rasch auf einander folgten, worauf ein Stillstand eintrat, bis ein plötzliches Zischen entstand, wobei eine einzelne Blase in die Höhe stieg. Indem ich das Gas aus diesen

beiden Perioden getrennt auffing, ergab sich, dafs das erste beinah reines Knallgas war, der Rückstand betrug nur 0,2, während die zweite Blase nur aus Stickstoff nebst etwas Sauerstoff bestand.

Wer sich je damit abgegeben hat, das Wasser von Luft zu befreien, wird sich nicht darüber wundern, dafs ich stets einen Rückstand von Stickstoff erhalten habe und es ist durch die Versuche von Donny bekannt, dafs das Sieden immer schwieriger stattfindet, jemehr es von Luft befreit wird, ja dafs zuletzt die Stöfse so stark sind, dafs die Gefäfse gewöhnlich zerbrochen werden.

Es wird nach den vorhergehenden Versuchen Niemand daran zweifeln, dafs das Wasser durch glühendes Platin in seine Elemente zerlegt werden kann. Ob diese Eigenschaft auch andern Körpern zukommt, habe ich bei einigen versucht; namentlich gab mir natürliches Osmium-Iridium dasselbe Resultat. Mit Kieselerde und andern Oxyden erhielt ich wegen der Schwierigkeit ihrer Anwendung ungenügende Resultate.

Ueber die Natur des Santonins und die Gesetze der Harzbildung;

von Dr. *Wilhelm Heldt.*

In den Samen und Blüthenspitzen der Artemisia Santonica, A. judaica (Syn. Cina Sant., contra et glomerata), einer strauchartigen, perennirenden Pflanze aus der Klasse der Corymbiferen (Juss.), deren geschätzteste Sorten aus der Levante und Ostindien bezogen werden, ist ein eigenthümlicher krystallisirbarer Körper enthalten, welcher längere Zeit der Beobachtung der

Chemiker, die sich mit der Analyse des Wurmsaamens beschäftigten, entgangen war. Dieser Körper wurde fast gleichzeitig, von Kahler und Alms entdeckt und mit dem Namen Santonin belegt.

Man bediente sich schon seit längerer Zeit des alkoholischen Wurmsaamenextractes in der Medicin als wurmtreibendes Mittel und schrieb die anthelmintischen Kräfte desselben dem ätherischen Oel zu, wovon der Saame 0,39—1,78 pC. enthält, bis Calloud *) und Mialhe **) in neuester Zeit durch zahlreiche Versuche nachwiesen, dafs das wirksame Prinzip jenes Extractes im Santonin zu suchen sey und die Anwendung des letztern, im krystallisirten Zustande empfahlen.

Kahler ***), Alms †) und später Oberdörfer ††) lieferten nähere Beschreibungen des Santonins, deren Unvollständigkeit Tromsdorf zu einer neuen Untersuchung dieses Körpers bewogen.

Die Abhandlung von Tromsdorf †††) ist reich an interessanten Beobachtungen, doch fehlen die analytischen Bestimmungen, welche über das eigenthümliche Verhalten des Santonins, so wie über seine Stellung in der Reihe der organischen Verbindungen näheren Aufschlufs geben konnten.

Ich habe defshalb die Untersuchung des Santonins, auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig, dessen Güte ich den gröfsten Theil des zu meinen Versuchen verwendeten Santonins verdanke, schon vor 2 Jahren, während meines Aufenthalts

---

*) Bulletin de thérapie. Vol. XXV, p. 202.

**) Journ. de Pharmacie 1843, p. 387.

***) Brandes Archiv Bd. XXXIV, S. 318 u. ibid. Bd. XXXV, S. 217.

†) Ibid. Bd. XXXIX, S. 190.

††) Ibid. Bd. XXXV, S. 219.

†††) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. XI, S. 190.

in Giefsen, begonnen, dieselbe aber erst jetzt, nach längerer Unterbrechung, zu vollenden Gelegenheit gehabt.

A. *Eigenschaften des Santonins.*

Es krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol mit grofser Leichtigkeit in perlmutterglänzenden, an der Luft unveränderlichen, zum 1 und 1axigen System gehörigen Prismen oder deren Combinationen, dieselben sind meist Combinationen des Längsprisma der Grundform (∞ a : b : c) mit dem Querprisma derselben (a : ∞ b : $\frac{1}{2}$ c), in welchem die Flächen des letzteren vorherrschen, und den beiden Endflächen. — Man bemerkt unter dem Mikroscop, auch in den ausgebildetsten Krystallen, stets eine gewisse Menge eingeschlossener kleiner rhombischer Säulen oder Tafeln. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Santonin in rhombischen Tafeln. Nach den Bestimmungen von Tromsdorf lösen :

43 Thle. Weingeist von 18° R. 1 Th. Santonin
12 „ „ „ 40° R. 1 „ „
2,7 „ „ „ 64° R. 1 „ „

Von Aether wird dasselbe schwieriger aufgenommen :

75 Thle. Aether von 14° R. lösen 1 Th. Santonin,
42 „ „ „ 32° R. „ 1 „ „

In kaltem Wasser ist dasselbe fast unlöslich :

5000 Th. Wasser von 14° R. lösen 1 Th. Santonin
250 „ „ „ 80° R. „ 1 „ „

Nach dem Erkalten der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt das Santonin in kleinen perlmutterglänzenden, prächtig irisirenden Lamellen heraus, welche getrocknet, eine äufserst leichte perlmutterglänzende Masse darstellen.

Wird die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so krystallisirt das Santonin sogleich heraus, entweder in büschelförmig vereinigten Nadeln, oder in zarten Lamellen, je nach der Menge des zugesetzten Wassers.

Sein specifisches Gewicht ist nach Tromsdorf = 1,217.

Bei 136° R. schmilzt das Santonin zu einem farblosen Liquidum, und verbreitet schon unter seinem Schmelzpunkt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Läfst man die geschmolzene Masse nur um einige Grade erkalten, so erstarrt dieselbe zu einem Aggregat von strahlenförmig zusammenlaufenden Spiefsen, wie geschmolzenes chlorsaures Kali.

Wird die Temperatur von 136° constant erhalten, so verflüchtigt sich ein Theil des Santonins in Husten erregenden weifsen Dämpfen, welche sich im kälteren Theile des Schmelzgefäfses zu kleinen Krystallen verdichten. Die Sublimation gelingt nur mit kleinen Mengen von Santonin. Bei gröfseren Mengen und nur um ein Geringes erhöhter Temperatur wird das Santonin zersetzt und in eine gelbe ölige Materie verwandelt, welche nach dem Erkalten eine gelbbraune harzige Materie darstellt, die mit Kali und Weingeist digerirt, schon in der kleinsten Menge eine intensiv purpurrothe Auflösung liefert, ähnlich derjenigen, welche Chrysophansäure und viele gelbe und rothe Farbstoffe unter gleichen Bedingungen hervorrufen. Aus dieser Lösung fällen Säuren gelbe Flocken, die nach dem Trocknen eine gelbbraune harzartige Materie darstellen.

Von beigemischtem Santonin kann diese Substanz leicht getrennt werden, indem man zur Fällung derselben aus der alkalischen Lösung Essigsäure anwendet, durch welche Santonin nicht mit niedergeschlagen wird.

Das Harz ist leicht löslich in Alkohol und Aether und wird durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. Die purpurrothe Lösung desselben in Kali und Weingeist verliert nach einiger Zeit ihre Farbe gänzlich.

Die Resultate, welche mit dem aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirten Santonin durch die Analyse erhalten wurden, sind folgende :

I. 0,3326 Grm. Santonin, aus Alkohol krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben

0,8865 Grm. Kohlensäure und
0,217 » Wasser.

II. 0,2055 Grm. geschmolzenes Santonin lieferten 0,5472 Grm. Kohlensäure und 0,1635 Grm. Wasser.

III. 0,349 Grm. Santonin, aus Aether krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,932 Grm. Kohlensäure und 0,232 Grm. Wasser.

IV. 0,3619 Grm. Santonin, aus siedendem Wasser krystallisirt, und durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet, gaben 0,961 Grm. Kohlensäure und 0,2438 Grm. Wasser.

Aus diesen Resultaten entspringt folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kohlenstoff	73,70	73,30	73,24	73,01	73,34
Wasserstoff	7,29	7,37	7,38	7,48	7,34
Sauerstoff	19,01	19,33	19,48	19,51	1932
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

entsprechend der empirischen Formel:

			Theorie
5 Aeq.	Kohlenstoff	379,27	73,41
3 »	Wasserstoff	37,43	7,24
1 »	Sauerstoff	100,00	19,35
C_5 H_3 O	=	516,70	100,00.

Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd, in einem Strom von Sauerstoffgas.

Aus den angeführten Resultaten geht hervor, dafs das aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirte Santonin dieselbe Zusammensetzung, wie das geschmolzene Santonin besitzt, welches Liebig und Ettling mit gleichem Resultat analysirt haben,

und dafs es nicht fähig ist, ein oder mehrere Aequivalente Wasser in seine Zusammensetzung aufzunehmen.

Wird Santonin längere Zeit mit wässeriger Kalilösung gekocht, so löst es sich in gröfseren Mengen derselben auf, ohne nach dem Erkalten abgeschieden zu werden.

Neutralisirt man die alkalische Lösung mit einer Mineralsäure, so wird das Santonin sogleich in Krystallen abgeschieden. Wendet man dagegen Essigsäure an, so geschieht keine Fällung, aber nach einigen Tagen erhält man eine reichliche Krystallisation in zarten federartigen Nadeln, welche in ihrem Ansehen die gröfste Aehnlichkeit mit dem Caffeïn besitzen.

Da Santonin in Wasser und essigsaurem Kali fast ganz unlöslich ist, so liefs das eigenthümliche Verhalten der alkalischen Lösung desselben gegen Essigsäure vermuthen, dafs das Santonin eine Veränderung durch Kali erlitten habe, entweder durch Aufnahme von Sauerstoff oder von Wasser, wie solche unter gleichen Bedingungen beim Benzil, Isatin und Cumarin beobachtet worden ist.

Die Analyse bestätigte diese Voraussetzung nicht.

0,3667 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten, zuvor mit Wasser gut abgewaschenen Krystalle gaben 0,978 Grm. Kohlensäure und 0,245 Grm. Wasser; entsprechend:

Kohlenstoff	73,35
Wasserstoff	7,42
Sauerstoff	19,23
	100,00.

Demnach sind jene Krystalle unverändertes Santonin, dessen Verwandtschaft zum Kali der der Essigsäure zum Kali sehr nahe steht. Die Lösung derselben in Alkohol reagirt neutral. Im Uebrigen besitzen dieselben alle Eigenschaften des gewöhnlichen Santonins, bis auf eine Abweichung, die man nach dem Schmelzen derselben beobachtet, welche aber keineswegs als ein

strenges unterschiedliches Kennzeichen betrachtet werden kann, da gewöhnliches Santonin unter gewissen Bedingungen ein gleiches Verhalten zeigt.

Schmilzt man nämlich diese Krystalle auf einem Uhrglas, so entsteht ein farbloses Liquidum, welches nach dem Erkalten, selbst nach mehreren Stunden, nicht wieder in den krystallinischen Zustand übergeht, während das aus Alkohol, Aether oder Wasser krystallisirte Santonin bei einer Abkühlung von wenigen Graden unter dem Schmelzpunkt mit grofser Leichtigkeit fest wird.

Jene geschmolzenen Krystalle stellen nach dem Erkalten eine steife, gummiähnliche Masse dar, welche weder durch Berührung, oder Zertheilung mit harten Körpern, noch durch anhaltendes Schütteln des Uhrglases krystallisirt.

Merkwürdiger Weise läfst sich diese amorphe Masse mit grofser Leichtigkeit in den krystallinischen Zustand überführen, wenn die Dämpfe von Weingeist oder Aether bei gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung gebracht werden, oder wenn dieselbe mit einigen Tropfen Alkohol oder Aether befeuchtet wird.

Legt man das Uhrglas, worauf das geschmolzene amorphe Santonin befindlich ist, mit seiner concaven Fläche über die Halsöffnung einer mit Weingeist oder Aether gefüllten Flasche, oder deckt dasselbe über ein zweites Uhrglas, auf welches einige Tropfen dieser Flüssigkeiten gebracht worden, so leiten die mit der gummiartigen Masse in Berührung gebrachten Dämpfe des Alkohols oder Aethers die Krystallisation mit Leichtigkeit ein.

Im Verlauf einer halben Minute bilden sich an verschiedenen Punkten derselben feste weifse Kerne, um diese herum legen sich concentrische Ringe an, von deren Peripherie aus, in der Richtung der verlängerten Radien jener Ringe, prismatische Krystalle sich fortbilden, welche so lange an Gröfse

zunehmen, bis sie mit den von den einzelnen Ringen ausgehenden Strahlen verwachsen sind.

Nach 1—2 Minuten ist die Masse durch und durch fest geworden.

Fast augenblicklich wird die Krystallbildung eingeleitet, wenn man etwas Alkohol oder Aether auf das amorphe Santonin tröpfelt.

So viel mir bekannt, ist über die Anomalien, welche bei der Krystallisation der verschiedenen Körper Statt finden, keine Beobachtung vorhanden, welche nachweist, dafs Dämpfe von Flüssigkeiten einen im Zustande der Trägheit befindlichen Körper in den krystallisirten Zustand zurückführen können.

Wir kennen im geschmolzenen amorphen Zucker und Schwefel zwei Körper, welche ohne weiteres Hinzutreten anderer Agentien mit der Zeit krystallinische Form annehmen. Der amorphe Zucker und Schwefel befinden sich in demselben Zustande, wie das amorphe Santonin; bei ihrem Uebergange in den krystallinischen Zustand werden dieselben Kräfte zur Hervorrufung desselben in Thätigkeit gesetzt, allein die Art und Weise, auf welche die Wirksamkeit dieser Kräfte bedingt wird, ist in den beiden genannten Fällen wesentlich von einander verschieden.

Im ersten Falle überwinden die den Zucker- und Schwefelmolekülen innewohnenden Attractionskräfte das Trägheitsvermögen derselben unmittelbar, mit der Länge der Zeit; im zweiten Fall sind die Dämpfe des Weingeistes und Aethers (oder diese Flüssigkeiten selbst) die vermittelnden Agentien, durch welche das Trägheitsvermögen der Santonintheilchen aufgehoben wird.

Obwohl man über die Natur der Krystallisationskraft nur Vermuthungen hegen kann, indem man nicht weifs, ob dieselbe die Wirkung einer elektrisch-polaren Anziehung, oder anderweitiger Kräfte ist, so läfst sich doch die folgende Erklärung, welche ich von dieser Erscheinung zu geben versucht habe,

als ein Bild betrachten, wodurch dieselbe versinnlicht werden kann.

Die kleinsten Theile der unkrystallinischen Masse befinden sich in einem Zustand der Ruhe; sie haben ihre Beweglichkeit verloren, indem die Attractionskräfte der Moleküle unter einander ein Uebergewicht über die Krystallisationskraft, welche dieselben nach bestimmten, von jenen verschiedenen Richtungen anzuziehen strebt, erlangt haben, welches durch Berührung oder Zertheilung der Masse vermittelst fester Körper, nicht aufgehoben wird.

Werden die Dämpfe des Weingeists oder Aethers in Berührung mit der Santoninschicht gebracht, so condensiren sich gewisse Mengen derselben an der Oberfläche und streben die berührten Theilchen aufzulösen, äufsern also gegen dieselben eine anziehende Wirkung, welche sich auf die sämmtlichen Theile der dünnen Santoninschicht fortpflanzt.

Man hat demnach zweierlei Kräfte zu betrachten: 1) die Attractionskräfte der Moleküle unter einander, welche, als im Gleichgewicht unter einander befindlich, im Zustande der Ruhe beharren; 2) die Verwandtschaftskraft der Moleküle zu den Weingeistdämpfen, welche ihre Auflösung zu bewirken streben.

Durch letztere Kräfte wird ein gewisser Theil der ersteren aufgehoben und hierdurch aus dem Zustand der Ruhe gestört. Die in ihrem Gleichgewicht gestörten Anziehungskräfte suchen sich wiederum ins Gleichgewicht zu setzen, indem sie die Moleküle nach bestimmten gesetzmäfsigen Richtungen anziehen, d. h. indem sie die Krystallisation sämmtlicher Theilchen bedingen.

Diese Erklärung findet in dem Umstande eine Stütze, dafs Flüssigkeiten, wie z. B. das kalte Wasser, welche fast gar keine auflösende Verwandtschaft zum Santonin besitzen, die Krystallisation der amorphen Masse nicht hervorzurufen vermögen, während Alkohol, Aether und andere Flüssigkeiten,

welche Santonin leichter auflösen, wie z. B. Essigsäure, concentrirte Salz- oder Salpetersäure, die Krystallbildung einleiten. Die Zeit, welche zu derselben erforderlich ist, steht in indirectem Verhältnifs zu der Gröfse der auflösenden Kraft jener Flüssigkeiten. Alkohol und Aether, welche Santonin am leichtesten lösen, leiten die Krystallisation schneller ein, als Salzsäure und Salpetersäure.

Uebergiefst man die amorphe Masse mit Wasser, wässeriger Kalilauflösung oder kaustischem Ammoniak, so erhält dieselbe Sprünge und überzieht sich mit einer dünnen Haut, aber krystallisirt nicht.

Schmilzt man dasselbe Santonin in eine enge Glasröhre ein und steckt die Röhre durch den Kork einer mit Weingeist oder Aether gefüllten Flasche, so treten die Dämpfe dieser Flüssigkeiten nur mit einer sehr kleinen Oberfläche des amorphen Santonins in Berührung und rufen nur an den, der Oberfläche zunächst liegenden Theilchen die Krystallisation hervor, während die übrige Masse, welche durch die gebildeten Krystalle der Berührung mit den Dämpfen des Weingeists entzogen wird, nicht krystallisirt, auch wenn die Röhre acht Tage lang über den Dämpfen stehen bleibt.

Die an der Oberfläche gebildeten Krystalle vermögen demnach nicht die übrige Masse, welche in inniger Berührung damit steht, zur Krystallisation zu bringen, während z. B. ein Krystall von schwefelsaurem Nickeloxyd, in eine nicht krystallisirende, abgedampfte Lösung desselben Salzes gebracht, die Krystallisation in der dicken Flüssigkeit bedingt.

Man ersieht aus dieser Erscheinung, dafs die Krystallisation des amorphen Santonins durch die Dämpfe des Weingeists auf anderen Ursachen beruht, wie die der schwefelsauren Nickellösung.

Das gewöhnliche, aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung krystallisirte Santonin läfst sich ebenfalls nach dem

Schmelzen im amorphen Zustand erhalten, und zeigt dann dieselben Erscheinungen, wie das aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Santonin.

Schmilzt man nämlich gewöhnliches Santonin auf einem Uhrglase und kühlt hierauf das Glas schnell auf der Rückseite mit Wasser ab, so haben die Santonintheilchen nicht die erforderliche Zeit, um den Anziehungen der Krystallisationskraft zu folgen, und man erhält eine gummiähnliche Masse, welche, längere Zeit sich selbst überlassen, einige Neigung zur Krystallisation zeigt.

Alle oben genannten Flüssigkeiten bedingen durch ihre Berührung mit Leichtigkeit die Krystallbildung, wobei im Dunkeln keine Lichtentwicklung Statt findet.

Die letzte Art und Weise, das Santonin durch schnelle Abkühlung in den amorphen Zustand zu versetzen, gelingt jedesmal, während ich später mehrmals die Beobachtung machte, dafs das aus Kali durch Essigsäurezusatz gefällte Santonin nach dem Schmelzen wieder krystallisirte, wenn nicht die schnelle Abkühlung mit kaltem Wasser angewendet wurde.

Wird geschmolzenes amorphes Santonin einer gelinden Wärme 40—50° ausgesetzt, so erhalten die Theilchen desselben ihre Beweglichkeit wieder und die Masse geht in den krystallinischen Zustand über.

Das durch die Berührung mit den Dämpfen des Alkohols oder Aethers krystallinisch gewordene amorphe Santonin pflegt, wenn es nochmals geschmolzen wird, meist wieder zu erstarren.

B. *Verhalten des Santonins gegen das Sonnenlicht.*

Das Santonin wird durch das Licht gelb gefärbt, weshalb alle Operationen mit demselben bei Abschlufs des Tageslichts vorgenommen werden müssen.

Setzt man Santoninkrystalle der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, so bemerkt man schon nach 10 Minuten einen

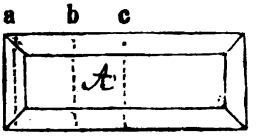
Farbenwechsel; sie erhalten einen Stich ins Gelbliche, werden mit der Zeit immer dunkler gelb und zerspringen dabei mit Lebhaftigkeit, zuletzt nehmen sie eine goldgelbe Farbe an.

Tromsdorf hat nachgewiesen, dafs sowohl das unzerlegte Sonnenlicht, als auch der violette und blaue Strahl diese Veränderungen hervorbringen, während der gelbe, grüne und rothe Lichtstrahl ohne Wirkung darauf sind. Die Farbenumwandlung ist unabhängig von dem Medium, sie findet sowohl in der atmosphärischen Luft, als unter Flüssigkeiten und Gasen statt.

Ich habe die durch das Licht in der Krystallform bewirkten Veränderungen unter dem Mikroscop beobachtet.

Die Santoninkrystalle zerspringen zuerst nach Schnitten, welche normal auf die Längenaxe zugehen; die zugeschärften Endflächen werden gleichfalls durch Schnitte abgetrennt, welche die Längenaxe rechtwinklich schneiden. Die Schnittflächen sind keine Ebenen, sie haben sehr unregelmäfsige Begrenzungen.

Ist A die Oberansicht eines Krystalls, so zeigen die Linien a, b, c die Richtung der Spaltungsflächen an.



Die abgelösten Stücke zerfallen dann weiter in kleinere, an welchen eine regelmäfsige Form nicht mehr erkennbar ist.

Der gebildete gelbe Körper unterscheidet sich vom weifsen Santonin durch sein Verhalten gegen Kali und Weingeist, wie schon Tromsdorf beobachtete, indem er damit nicht eine karminrothe, sondern eine rein gelbe Auflösung hervorbringt.

Werden die gelben formlosen Stückchen in Weingeist gelöst und die Auflösung, vor dem Licht geschützt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man ein drusenartiges Aggregat von weifsen rhombischen Tafeln mit abgestumpften Seitenecken,

welche, mit Kali und Weingeist digerirt, ebenfalls, wie der gelbe Körper, eine gelbe Auflösung erzeugen. Dem Licht ausgesetzt, werden die so erhaltenen weifsen Krystalle wieder gelb.

Der gelbe Körper schmilzt beim Erhitzen und stellt dann ein gelbliches Liquidum dar, welches bald darauf wieder fest wird. Beim Schmelzen geben sie den, dem weifsen Santonin eigenthümlichen aromatischen Geruch von sich.

0,736 Grm. getrockneten weifsen Santonins wurden in einem verschlossenen Glasölbchen dem Sonnenlicht ausgesetzt und das Gefäfs täglich gewendet. Nach 4 Wochen war eine Differenz von 0,002 Grm. an ihnen bemerkbar.

Um zu sehen, ob nicht eine geringe Menge weifsen Santonins beigemischt sey, digerirte ich den gelben Körper mit einer alkoholischen Kalilösung, wodurch derselbe mit rein gelber Farbe aufgenommen wurde. Die kleinste Menge von unverändertem weifsen Santonin würde sich durch eine purpurrothe Färbung der Lösung zu erkennen gegeben haben.

0,465 Grm. des gelben Körpers, bei 100° getrocknet, gaben 1,2369 Grm. Kohlensäure und 0,3063 Grm. Wasser, woraus die folgende procentische Zusammensetzung hervorgeht :

Kohlenstoff	73,20
Wasserstoff	7,31
Sauerstoff	19,49
	100,00.

Weifses und gelbes Santonin sind also, ihrer Zusammensetzung nach, identisch, ihrer molekülaren Construction nach verschieden. Beide Körper lassen sich mit grofser Leichtigkeit in einander verwandeln : das weifse Santonin durch das Sonnenlicht in gelbes, — das gelbe durch Auflösen in Kali und Abscheidung mittelst Salzsäure, durch welche eine Menge weifser prismatischer Krystalle gefällt werden, welche die Eigenschaften des weifsen Santonins besitzen und mit Kali und Weingeist zusammen digerirt, eine karminrothe Auflösung geben.

Aus dem angeführten Verhalten geht hervor, dafs das an Kali gebundene gelbe Santonin in dieser Verbindung als weifses ursprüngliches Santonin vorhanden ist, mithin dieselbe Sättigungscapacität, wie das weifse, besitzt.

Unter den mannichfachen Wirkungen, welche durch das Sonnenlicht hervorgerufen werden, steht die Metamorphose des weifsen Santonins in das gelbe, als isolirtes Factum da. Wir wissen, welch' ein mächtiges Agens das Licht für das vegetabilische und animalische Leben und die sie begleitenden Stoffwechsel ist, wir kennen eine Reihe von Verbindungen und Zersetzungen, welche durch dasselbe eingeleitet werden, ferner eine Aenderung in der Krystallform des selensauren Zinkoxyds durch das Licht, welche Mitscherlich *) beobachtete.

An allen diesen Umwandlungen nimmt die Wärme mehr oder weniger Antheil; die Dichtigkeitsänderung des selensauren Zinkoxyds wird ausschliefslich durch dieselbe bedingt. — Die Formveränderung des weifsen Santonins dagegen ist unabhängig von dem Einfluls der Wärme, da das reflectirte Tageslicht dieselbe ebenfalls bedingt. Die directen Sonnenstrahlen wirken nur beschleunigend, proportional der Lichtintensität.

C. *Verbindungen des Santonins mit Basen.*

Die Verwandtschaft des Santonins zu den Metalloxyden ist eine so geringe, dafs die Verbindungen desselben schon durch Kochen ihrer Auflösungen zersetzt werden, indem Santonin in Krystallen sich abscheidet.

Man stellt die löslichen Verbindungen desselben dar, indem man die Oxyde oder die kohlensauren Oxyde der Metalle mit einer Auflösung von Santonin in Weingeist digerirt, die schwerlöslichen, indem man die Metallsalze mit Santoninkali oder -natron fällt.

---

*) Poggendorf's Annal. Bd. XII, S. 146.

Bei der Digestion der Metalloxyde mit Weingeist und Santonin nimmt die Flüssigkeit eine schön karminrothe Farbe an, welche nach einiger Zeit vollkommen verschwindet. Ohne Gegenwart von Weingeist wird dieselbe nicht hervorgebracht. Erhitzt man die Metalloxyde trocken mit Santonin, bis zum Schmelzpunkt des letzteren, so entsteht ebenfalls eine karminrothe Verbindung, wenn die Basen nicht zu den ganz schwachen gehören. — Setzt man zu dem auf trocknem Wege dargestellten rothen Santoninnatron oder Kali, Wasser hinzu, so nimmt die Verbindung nach einiger Zeit eine vollkommen weifse Farbe an.

Die Entstehung der karminrothen Färbung der weingeistigen Lösungen der Verbindungen, so wie deren nachheriges Verschwinden, kann nur dadurch erklärt werden, dafs bei der Digestion der Basen mit Weingeist und Santonin zuerst eine *wasserfreie* Verbindung der Base mit Santonin gebildet wird, welche unter allen Umständen eine karminrothe Farbe besitzt und später durch Aufnahme von Wasser farblos wird.

Die Verbindungen des Santonins mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind die in Wasser und Weingeist löslichsten, die der eigentlichen Metalloxyde sind schwerlöslich.

Vom Sonnenlicht und von der Kohlensäure der Luft werden die Verbindungen nicht verändert.

Santonin-Natron.

$C_{30}\ H_{18}\ O_6$, NaO HO, + 7 aq.

$C_{30}\ H_{18}\ O_6$, NaO HO (bei 100°).

Darstellung. Man digerirt trocknes kohlensaures Natron mit einer Lösung von Santonin in Weingeist so lange, bis die karminrothe Flüssigkeit farblos geworden ist, verdunstet die Lösung bei einer constant erhaltenen Temperatur von 30° zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, um das überschüssige kohlensaure Natron abzuscheiden und läfst die filtrirte Flüssigkeit verdampfen.

Tromsdorf schreibt vor, den trocknen Rückstand zuerst mit Wasser auszuziehen, um freies Santonin abzuscheiden, die wässerige Lösung wiederum zur Trocknifs einzudampfen und den Rückstand mit Alkohol zu extrahiren.

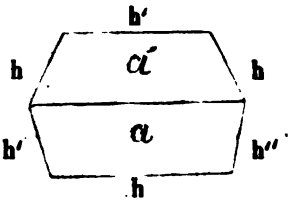
Wendet man überschüssiges kohlensaures Natron an, so ist das Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Wasser ganz überflüssig, indem sich keine Spur Santonin der Vereinigung mit dem Natron entziehen kann.

Wäre freies Santonin bei meiner Darstellungsweise zurückgeblieben, so würde sich dasselbe beim nachherigen Behandeln des trocknen Rückstandes mit Weingeist durch eine karminrothe Färbung zu erkennen gegeben haben; auch konnte durch das empfindlichste Reagens auf Santonin : durch das Sonnenlicht, keine Spur davon entdeckt werden.

Bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Santonin wird keine Kohlensäure entwickelt, indem nur doppelt kohlensaures Natron gebildet wird. Auf ähnliche Weise verhalten sich Harze und Fettsäuren.

Das durch Abdampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Santoninnatron stellt ein Aggregat von feinen verfilzten Nadeln dar, die sich an der Luft unverändert erhalten und auch vom Sonnenlicht nicht verändert werden. Sie schmecken und reagiren stark alkalisch. Mineralsäuren scheiden aus der Lösung das Santonin sogleich in Krystallen ab, Essigsäure erst nach einigen Tagen.

Löst man die so erhaltenen kleinen Krystalle in möglichst wenigem Wasser auf und überläfst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so erhält man nach längerer Zeit ziemlich grofse wasserhelle Krystalle



Diese Krystalle sind rhombische Prismen mit den Flächen m h a a. — Eine genaue Messung derselben war nicht zu bewerkstelligen. — Die Flächen m : m neigen sich gegen einander unter ungefähr 141° und die Flächen a : a unter ungefähr 102°.

Diese Krystalle wurden, in feines Pulver verwandelt, durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet und analysirt.

0,835 Grm. des lufttrocknen Salzes wurden in einem geräumigen Platintiegel zuerst sehr vorsichtig erwärmt, die rubinroth gewordene Masse hierauf stärker erhitzt, wobei sie sich aufbläht ohne zu spritzen, sodann geglüht. Nach Abzug von 0,0025 Grm. Kohle resultirten 0,1246 Grm. kohlensaures Natron, entsprechend 8,75 pC. Natron. Hieraus ergiebt sich vorstehende Formel, die 8,9 pC. Natron verlangt.

Um den Wassergehalt zu constatiren, wurden die Krystalle so lange bei 100° getrocknet, als noch ein Gewichtsverlust bemerkbar war. Sie schmelzen in ihrem Krystallwasser und bilden zuletzt eine zusammenbackende opalartige Masse.

1,9483 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,3428 Grm. an Gewicht, entsprechend einem procentischen Gehalt von 17,5 pC. Wasser, die Berechnung verlangt für 7 Aeq. Wasser 17,9 pC. Verlust.

Demnach besitzt die bei 100° getrocknete Verbindung die Zusammensetzung:

$$C_{30}\ H_{18}\ O_6,\ NaO,\ HO.$$

Zur Controlle bestimmte ich die Basis in dem bei 100° getrockneten Salze durch Glühen desselben.

1,3293 Grm. gaben 0,287 Grm kohlensaures Natron, entsprechend einem Gehalt von

10,4 pC. Natron.

Die Formel:

$$C_{30}\ H_{18}\ O_6,\ NaO,\ HO$$

verlangt, der Theorie nach,

10,8 pC. Natron.

Wird die Verbindung einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht das letzte Atom Wasser, wodurch eine karminrothe, beim Erkalten glasglänzende Masse gebildet wird, welche mit grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und klebrig wird. Die weifse Farbe der Verbindung wird durch die Aufnahme von Wasser vollkommen wieder hergestellt.

Wird das Salz der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht als Hauptzersetzungsproduct eine gelbbraune, ölige Materie, welche beim Erkalten fest wird und sich in alkoholischer Kalilösung mit karminrother Farbe auflöst. Diese Materie scheint identisch mit derjenigen zu seyn, welche aus dem Santonin durch eine erhöhte Temperatur hervorgebracht wird.

Santoninkali.

Darstellung wie beim Natronsalz. Es bildet eine gummiartige Masse, die auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann, stark alkalisch schmeckt und reagirt.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Santoninkali eine Lösung von Santonin in Weingeist hinzu, und überläfst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt das überschüssige Santonin zuerst heraus, während das abfiltrirte Kalisalz zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Peretti *) will ein geschmackloses krystallisirtes santoninsaures Kali, ferner ein krystallisirtes doppelt santoninsaures

*) Journal de Pharmacie 3. sér. 4 Ann. p. 373—78.

Kali aus dem neuer reagirenden Wurmsamenextracte dargestellt haben. Bei dem Glühen des ersteren soll keine Kohle zurückbleiben, während ich bei dem Glühen des alkalisch reagirenden Santoninkalis ziemlich viel Kohle im Rückstand erhielt.

Santoninammoniak.

Santonin und Ammoniak lassen sich weder auf trocknem, noch auf nassem Wege mit einander vereinigen.

Santoninkalk.

$C_{30}\ H_{18}\ O_6$, CaO, HO (bei 100°).

Darstellung. Man digerirt Kalkhydrat mit einer weingeistigen Santoninlösung bis zum Verschwinden der karminrothen Farbe der Flüssigkeit, filtrirt und läfst die Auflösung bei einer constant erhaltenen Temperatur von 30° zur Trockne verdunsten. Die geringe Menge freien Aetzkalks wird durch die Kohlensäure der Luft vollkommen beim Eindampfen aus der Lösung abgeschieden. — Der trockne Rückstand wird mit Wasser von 30° ausgezogen und die wässerige Auflösung bei 30° verdunstet. Es ist nothwendig, diese Temperatur constant zu erhalten, damit nicht Santonin und kohlensaurer Kalk abgeschieden werde.

Auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich nach und nach eine krystallinische Kruste, welche, so oft sie sich erneuert, zertheilt werden mufs, damit die Temperatur der Lösung nicht höher steige. Nachdem eine gewisse Portion der Kalkverbindung in dieser Form sich abgeschieden, wurde die Flüssigkeit filtrirt und für sich weiter concentrirt.

Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen, stellt der Santoninkalk eine weifse seidenglänzende Masse dar, welche weder durch die Kohlensäure der Luft, noch durch das Sonnen-

licht verändert wird. Sie besitzt alkalischen Geschmack und alkalische Reaction, ist löslich in Wasser und Weingeist. — Versetzt man concentrirte Auflösungen von Chlorcalcium und Santoninkali mit einander, so entsteht ein weifser Niederschlag von Santoninkalk.

Das auf obige Weise dargestellte Salz wurde bei 100° getrocknet, längere Zeit mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure digerirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter geglüht, hierauf mit verdünnter chwefelsäure befeuchtet, eingetrocknet und wiederum geglüht.

0,6705 Grm. Santoninkalk (bei 100° getrocknet) gaben 0,168 Grm. schwefelsauren Kalk, oder 10,4 pC. Kalk.

Diefs führt zu vorstehender Formel die 10,00 pC. Kalk verlangt.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, wird das Salz rubinroth, wobei sich auch etwas Santonin verflüchtigt. — Der trocknen Destillation unterworfen, tritt jene gelbe ölige Materie auf, welche das Natronsalz liefert. Derselbe Körper entsteht auch, wenn Santonin, mit Natronkalk innig gemengt, trocken erhitzt wird.

Nach einer Notiz von Liebig erhielt Laubenheimer aus 0,319 Grm. Santoninkalk, 0,029 kohlensauren Kalk, woraus für das Aequivalent des Santonins eine doppelt so grofse Zahl hervorgeht, als aus meinen Analysen des Natron- und Kalksalzes sich ergiebt.

Man bemerkt leicht, dafs Laubenheimer eine Verbindung von 2 Aeq. Santonin mit 1 Aeq. Kalk in Händen gehabt, welche wahrscheinlich durch anhaltendes Durchleiten von kohlensaurem Gas, Behufs der Abscheidung des freien mit aufgelösten Kalks nach der Methode von Tromsdorf entstanden war. Ich habe die Anwendung des kohlensauren Gases ganz vermieden, da die geringe Menge Aetzkali, die sich in Weingeist zu lösen ver-

mag, vollständig durch die Kohlensäure der Luft während des Eindunstens der Lösung abgeschieden wird.

Die von mir dargestellte Verbindung war frei von jeder Spur kohlensauren Kalks.

Santoninbaryt.

$C_{30}\ H_{18}\ O_6$, BaO, 2 HO (bei 100°).

Darstellung wie die des Kalksalzes. Die Eigenschaften des Santoninbaryts sind denen des Santoninkalks ganz analog.

Man erhält diese Verbindung als eine weifse, mehr gallertartige Kruste, die nach dem Trocknen ein lockeres weifses Pulver von alkalischem Geschmack und alkalischer Reaction darstellt.

1,9235 Grm. Santoninbaryt, bei 100° getrocknet, mit Alkohol und Schwefelsäure digerirt, gaben 0,4793 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 22,09 pC. Baryt.

Die angegebene Formel verlangt 22,4 pC. Baryt.

Der trockenen Destillation unterworfen, entsteht als Hauptzersetzungsproduct wieder die gelbe ölige Materie, welche das Natron- und Kalksalz geben.

Santoninbleioxyd.

Ich erhielt eine Verbindung von Santonin mit Bleioxyd, indem ich eine siedende Auflösung von Santonin in Weingeist mit einer heifsen wässerigen Bleizuckerlösung mischte, die etwas getrübte Flüssigkeit filtrirte und längere Zeit einer Temperatur von 30 bis 40° aussetzte, während der Zutritt der Kohlensäure der Luft abgehalten wurde.

Nach einiger Zeit setzte sich eine reichliche Portion der Bleiverbindung in Gestalt von warzenförmigen, aus kleinen perlmutterglänzenden Nadeln zusammengesetzten Gruppen ab, welche anhaltend mit Wasser gewaschen werden müssen, um das hart-

nächig anhängende basisch-essigsaure Bleioxyd zu entfernen. — Beim Auswaschen mit Wasser löst sich eine gewisse Menge der Verbindung auf.

Von zweierlei Präparaten erhielt ich 33,6 — 33,82 pC. Bleioxyd, woraus man für das Aequivalent des Santonins berechnen müfste:

$$5\ (C_3\ H_3\ O) = C_{25}\ H_{15}\ O_5,$$

welches Resultat sich mit den oben angeführten nicht in Uebereinstimmung bringen läfst.

Da das Salz durch Auflösen in Alkohol nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisirt werden konnte, so wählte ich einen anderen Weg zu seiner Darstellung, indem ich eine Bleizuckerlösung mit Santonin fällte. Der entstandene weifse Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet, mit Alkohol und Schwefelsäure digerirt, das schwefelsaure Bleioxyd auf einem gewogenen Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

1,543 Grm. Santoninbleioxyd gaben 0,660 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 31,18 pC. Bleioxyd, woraus sich, in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten die Formel:

$$C_{30}\ H_{18}\ O_6,\ PbO$$

ergiebt, wonach 31,18 pC. Bleioxyd darin enthalten sind.

Diese Formel des Bleisalzes kann auch nur als ein Näherungswerth für die wahre Zusammensetzung desselben betrachtet werden, da die Verbindung nach dem Auswaschen mit Wasser nicht in vollkommen neutralem Zustande erhalten werden kann. Wahrscheinlich ist die Formel:

$$C_{30}\ H_{18}\ O_6,\ PbO,\ aq.$$

die richtige.

Wird nämlich das Salz in höherer Temperatur getrocknet, so wird es wie die übrigen karminroth, indem noch Wasser fortgeht, und zeigt dasselbe Verhalten wie die übrigen Verbindungen bei der trockenen Destillation.

Die übrigen Verbindungen des Santonins mit den Basen bieten kein weiteres Interesse dar.

In concentrirten Auflösungen von Zinkvitriol, salpetersaurem Silberoxyd, von Quecksilberoxydul und Oxydsalzen, erzeugt Santoninkali weifse, schwerlösliche Niederschläge, in Eisenoxydsalzen einen isabellfarbenen, in Kupferoxydsalzen einen blauen, in Uranoxydsalzen einen gelben, in Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag.

Sämmtliche schwerlösliche Niederschläge zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder Weingeist in ihre Bestandtheile.

D. *Zersetzungsproducte des Santonins.*

Die Transformationen, welche das Santonin durch die Einwirkung anderer Körper erleidet, habe ich so genau, wie ich es beabsichtigte, zu studiren nicht Gelegenheit gehabt, theils weil es mir an dem erforderlichen Material fehlte, theils weil die meisten Zersetzungsproducte in Form von Harzen auftreten, welche kein weiteres Interesse darbieten.

1. *Einwirkung des Chlors auf Santonin.*

Wird ein Strom Chlorgas durch Wasser, worin Santonin suspendirt ist, geleitet, so erleiden die Krystalle nur an ihrer Oberfläche eine Veränderung, indem sie sich mit einer undurchsichtigen weifsen Kruste überziehen.

In einer heifsen alkoholischen Lösung von Santonin wird durch hineingeleitetes Chlorgas eine gelbrothe, ölige Materie

erzeugt, welche nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibt und nach dem Erkalten ein gelbrothes Harz darstellt.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf schmelzendes Santonin entsteht unter Chlorwasserstoffentwickelung ein braunes Harz.

Man erhält sehr leicht eine krystallisirte Chlorverbindung des Santonins, wenn man Santonin in Salzsäure unter Zusatz von einer geringen Menge Weingeist in der Wärme auflöst, und die warme Flüssigkeit mit kleinen Krystallen von chlorsaurem Kali unter stetem Umrühren versetzt. Wird diese Operation längere Zeit unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit fortgesetzt, so scheidet sich die ganze Menge des angewendeten Santonins in Gestalt einer weifsen unkrystallinischen Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser entfernt man die Säure und das gebildete Chlorkalium, löst dann die ausgewaschene Verbindung in absolutem Alkohol bei gelinder Wärme auf und überläfst die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung.

Nach einiger Zeit entsteht eine reichliche Krystallisation von weifsen, glänzenden, zarten Prismen, welche mit einander verwachsen erscheinen. — Wird die abgegossene Mutterlauge sich selbst überlassen, so erhält man neue Mengen derselben.

Das Concentriren der Flüssigkeit unter Mithülfe von Wärme mufs vermieden werden, weil in diesem Fall eine reichliche Menge eines orangerothen Harzes sich abscheidet, dessen Bildung nicht befremden kann, wenn man bedenkt, dafs Chlor in einer heifsen alkoholischen Santoninlösung denselben Körper erzeugt und in der heifsen Lösung jener Krystalle in Weingeist dieselben Bedingungen zur Entstehung desselben gegeben sind.

Der Zusatz von Weingeist zur Salzsäure soll dazu dienen, das Santonin leichter aufzulösen. Man mufs indessen möglichst geringe Mengen desselben anwenden, um nicht grofse Mengen chlorsauren Kalis durch die Bildung von Essigäther zu verlieren.

Die gebildeten Krystalle sind schon nach dem ersten Anschiefsen vollkommen rein und enthalten, wenn die Operation gut geleitet worden, keine Spur von freiem Santonin beigemischt, welches durch das Licht leicht erkannt werden müfste. Sie erhalten sich unverändert beim reflectirten Tageslicht, und an der Luft lösen sie sich in siedendem Weingeist und Aether leicht auf, nicht in Wasser. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so entsteht eine milchige Trübung, welche nach einiger Zeit verschwindet, indem sich die abgeschiedenen Molecüle nach bestimmten Gesetzen anziehen und sich am Boden des Gefäfses als zarte verfilzte Nadeln absetzen. Sie sind geruch- und geschmacklos, die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt neutral.

Die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen und schmelzen in höherer Temperatur, wobei sie ein gelbliches Liquidum darstellen, welches nach dem Erkalten wieder fest wird, wie geschmolzenes Santonin. Es ist mir nicht gelungen, dieselben zu sublimiren, indem sie unter Salzsäureentwickelung bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur zerstört werden.

Mit etwas Weingeist befeuchtet und unter einer Glocke mit einer Atmosphäre von Ammoniak mehrere Wochen lang in Berührung gelassen, erleiden die Krystalle keine Veränderung. — Wird die heifse alkoholische Lösung der Krystalle mit Ammoniak versetzt, so wird nach dem Erkalten die Chlorverbindung unverändert in kleinen Krystallen abgeschieden.

Mit Kali und Weingeist zusammen digerirt, erzeugen die Krystalle eine orangerothe Auflösung, aus welcher sich bei weiterer Concentrirung orangerothe Tropfen einer Kaliverbindung abscheiden, die bei fortgesetztem Eindunsten indigblau erscheint. Nimmt man das Kali durch Schwefelsäure hinweg, versetzt nöthigenfalls die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Baryt, um jede Spur freier Schwefelsäure zu entfernen, verdunstet im Wasserbade zur Trocknifs und zieht den trockenen

Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man durch Filtration eine rothe Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten ein orangerothes Harz hinterläfst. Das Harz ist löslich in Alkohol und Aether, wird durch Wasser aus seinen Auflösungen milchig gefällt, scheidet sich aber beim Erwärmen der trüben Flüssigkeit zusammenhängend ab.

Setzt man die Chlorverbindung der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, so nehmen die Krystalle, ohne ihre Form zu ändern, eine rothe, zuletzt eine dunkelbraune Farbe an; doch ist zu dieser Umwandlung eine weit längere Zeit erforderlich, als zu der Umwandlung des weifsen Santonins in gelbes, von welchem dieselbe überhaupt wesentlich verschieden ist.

Die Metamorphose beruht auf der Entstehung eines Harzes an der Oberfläche der Krystalle und einer Abscheidung von Salzsäure. Die Wärme des Sonnenlichts wirkt hierbei hauptsächlich mit. Werden die braungewordenen Krystalle mit Alkohol digerirt, so wird die braune Kruste aufgelöst und der unveränderte weifse Kern blofsgelegt.

Ich habe die Krystalle in einer Atmosphäre von getrocknetem Wasserstoffgas dem Sonnenlicht ausgesetzt und dieselbe Veränderung beobachtet. Der Sauerstoff der Luft scheint demnach keine wesentliche Bedingung zur Entstehung dieses Harzes zu seyn.

Die Verbindung wurde bei 100° getrocknet, mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas verbrannt.

Hr. Geh. Medicinalrath Mitscherlich hatte die Güte, mir seinen Verbrennungsapparat zu den Analysen zur Disposition zu stellen.

I. 0,405 Grm. gaben 0,8484 Grm. Kohlensäure und 0,2041 Grm. Wasser.

II. 0,2976 Grm. gaben 0,6206 Grm. Kohlensäure und 0,1447 Grm. Wasser.

III. 0,812 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, aus der mit salpetersaurem Silberoxyd versetzten Auflösung in Salpetersäure 0,720 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die Formel:

	Theorie		Versuch		
C_{30}	2274	57,45	57,6	57,4	„
H_{16}	200	5,05	5,3	5,4	„
Cl_2	884	22,33	„	„	21,8
O_6	600	15,17	„	„	„
$C_{30}H_{16}Cl_2O_6$	3958	100,00.			

Demnach ist:

Santonin $C_{30}H_{16}O_6 + H_2$ und

die Chlorverbindung $C_{30}H_{16}O_6 + Cl_2$.

2. *Einwirkung des Jods auf Santonin.*

Löst man in einer alkoholischen Santoninlösung Jod auf und erhält die Flüssigkeit längere Zeit unter steter Erneuerung des verdunsteten Weingeistes im Sieden, so erhält man nach dem Erkalten eine reichliche Menge langer spiefsiger Krystalle, welche leicht als unverändertes Santonin erkannt werden.

Erhitzt man eine innige Mischung von Santonin und Jod trocken bis zum Schmelzpunkt des ersteren, so entweicht Jodwasserstoff und Jod, und es bleibt eine dunkelgefärbte Masse zurück, welche sich in Weingeist mit kirschrother Farbe auflöst, die beim Zusatz von Kali oder Ammoniak in hellgrün übergeht.

Salpetersäure fällt aus letzterer Auflösung rosenfarbene Flocken, welche Jod beigemischt enthalten, das durch Ammoniak entfernt werden kann.

3. *Einwirkung des Broms auf Santonin.*

Santonin, mit Brom übergossen, wird sogleich unter Abscheidung von Kohle und Bromwasserstoffentwickelung zersetzt. Uebergiefst man das Santonin zuvor mit etwas Wasser, so ist

die Reaction gemäßigter und es entsteht eine reichliche Menge eines orangerothen Harzes, welches durch Waschen mit Wasser leicht vereinigt werden kann. — Dieses Harz ist löslich in Aether und Weingeist und wird aus seinen Auflösungen durch Zusatz von Wasser gefällt; beim Kochen scheidet es sich zusammenhängend ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Harz mit schwarzer Farbe gelöst und daraus beim Stehen an der Luft durch Anziehung von Wasser in Gestalt brauner Flocken abgeschieden.

Versetzt man eine heifse alkoholische Santoninlösung mit Brom, so entsteht ebenfalls ein orangefarbenes Harz.

Das Santonin geht mit Brom eine krystallinische Verbindung ein, welche erhalten wird, indem man zu einer sehr verdünnten alkoholischen Santoninlösung tropfenweise Brom hinzufügt und die Flüssigkeit von aufsen abkühlt. Ueberläfst man die Flüssigkeit längere Zeit der freiwilligen Verdunstung, so entsteht, wenn hinreichend Brom vorhanden ist, eine Krystallisation, neben einer gewissen Portion jenes Harzes, welches durch Abwaschen mit Weingeist entfernt wird.

Man erhält auf diese Weise ein Aggregat von wawellitartig vereinigten kleinen Prismen, welche Brom enthalten und ein der Chlorverbindung analoges Verhalten zeigen.

Die Krystalle sind weifs, geruch- und geschmacklos, löslich in siedendem Weingeist und Aether, schwerlöslich in Wasser.

Der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, nehmen die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle nach längerer Zeit eine feuergelbe, später eine rothe Farbe an, unter Abscheidung von Bromwasserstoff.

Sind die Krystalle nicht vollkommen lufttrocken, sondern enthalten noch eine geringe Menge Weingeist, so zersetzen sich dieselben schon im Dunkeln, wenn sie vier Wochen lang in einem verschlossenen Gefäfs aufbewahrt werden und nehmen eine schön dunkelpurpurrothe Farbe an. Uebergiefst man dieselben

in diesem Zustande mit Weingeist, so entsteht eine orangerothe Auflösung, während der innere Kern unverändert zurückbleibt. Die weingeistige Flüssigkeit scheidet beim Verdampfen an der Luft ein orangerothes Harz ab.

Beim Erhitzen schmilzt die Bromverbindung zu einem kirschrothen Magma, unter Ausstoßung des dem Santonin eigenthümlichen Geruches, in höherer Temperatur wird Bromwasserstoff ausgeschieden. Jenes kirschrothe Magma kann nach dem Erkalten nicht wieder krystallisirt erhalten werden.

Wird die Bromverbindung mit Kali und Weingeist digerirt, so entsteht ebenfalls eine kirschrothe Auflösung, wie bei der Chlorverbindung.

Die Verbindung darf nicht bei 100° getrocknet werden, indem sie sich schon bei dieser Temperatur zersetzt und eine rothbraune Farbe annimmt.

Die Analysen, welche ich mit dieser Verbindung anstellte, führten zu keinen sicheren Resultaten.

Einwirkung des Schwefels auf Santonin.

Santonin, über einer Schicht von Schwefelblumen geschmolzen, wird nicht verändert. Steigert man die Wärme, so wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerstört.

Einwirkung des Phosphors auf Santonin.

Phosphor, auf schmelzendes Santonin gebracht, entzündet sich augenblicklich und verwandelt dasselbe in ein dunkelbraunes Harz, während ein grofser Theil Santonin sich der Zersetzung entzieht. Dieser Körper zeigt ein analoges Verhalten, wie der durch Einwirkung von Jod auf Santonin erhaltene.

E. *Verhalten des Santonins gegen Säuren.*

a) *Essigsäure.* — Santonin wird von concentrirter Essigsäure in der Wärme ziemlich leicht gelöst und durch hinzugesetztes

Kochen der Lösung nicht verändert. Nach einiger Zeit wird es in rhombischen, treppenartig übereinander gelagerten Tafeln oder in Blättchen abgeschieden, welche alle Eigenschaften des aus Alkohol krystallisirten Santonins besitzen; nur blieb zuweilen nach dem Schmelzen derselben eine unkrystallinische amorphe Masse zurück. Die Dämpfe des Weingeistes oder Aethers bewirken schnell die Krystallisation derselben.

b) *Salzsäure.* — Verdünnte Salzsäure löst Santonin in der Wärme eben so schwer wie Wasser, leichter dagegen concentrirte Salzsäure. Aus der heifsen Lösung krystallisirt nach einiger Zeit unverändertes Santonin wieder heraus.

Digerirt man Santonin längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so scheiden sich am Boden des Gefäfses gelbe ölige Tropfen aus, welche nach dem Erkalten ein rothbraunes Harz darstellen, welches stets unverändertes Santonin beigemischt enthält, wovon man sich leicht durch Auflösen desselben in absolutem Alkohol und Verdunsten überzeugen kann. — Durch Auflösen in einer alkoholischen Kalilösung und Zusatz von Essigsäure wird das Harz rein abgeschieden, während Santonin in Auflösung bleibt.

Wird die vom abgeschiedenen Harz getrennte Salzsäure mit Wasser vermischt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der nach längerem Stehen in der Flüssigkeit eine röthliche Farbe annimmt.

Sättigt man die vom Niederschlage abfiltrirte saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, verdunstet zur Trockene und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so ist in der Flüssigkeit kein Zucker nachweisbar, dessen Bildung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Salicin und Phloridzin von Piria und Stafs neben der Bildung eines Harzes nachgewiesen worden ist.

Ich habe versucht das Santonin zu ätherificiren, indem ich durch eine Lösung desselben in absolutem Alkohol salzsaures

Gas leitete. Ich erhielt indessen nichts weiter, als das obige harzige Product.

b) Schwefelsäure. — In mäfsig verdünnter Schwefelsäure löst sich Santonin in der Wärme auf und wird nach einiger Zeit unverändert in Krystallen abgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Santonin gelb, dann roth, wie Salicin, Chrysophansäure u. a., und giebt eine rothe Auflösung, aus welcher durch Wasseranziehung aus der Luft allmälig braune Flocken eines harzartigen Körpers gefällt werden, während ein anderer Theil Santonin nach einiger Zeit in rhombischen Tafeln abgeschieden wird. Eine copulirte Säure wird dabei nicht gebildet.

Wird Santonin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so erhält man eine gelbe ölige Substanz, welche mit der durch Einwirkung von Salzsäure auf Santonin erzeugten identisch zu seyn scheint.

c) *Salpetersäure.* — Verdünnte und concentrirte, selbst rauchende Salpetersäure lösen Santonin in der Wärme auf und scheiden dasselbe nach dem Erkalten unverändert wieder aus.

Wird Santonin mit concentrirter Salpetersäure anhaltend digerirt, so wird es zuerst in eine klebrige, nicht krystallisirbare Masse von höchst bitterem Geschmack verwandelt, welche nach Verjagung der Salpetersäure im Wasser zurückbleibt. Versetzt man die saure Flüssigkeit mit Wasser, so wird diese Materie als ein weifses Gerinnsel abgeschieden. Sie löst sich in Weingeist und giebt mit Bleizucker einen weifsen, käseartigen Niederschlag. Diese Materie enthält keinen Stickstoff und bringt nach der Neutralisation mit Ammoniak in einer Auflösung von Chlorcalcium keinen Niederschlag hervor.

Setzt man die Oxydation noch länger fort, so bleibt nach dem Austreiben der Säure eine gummiartige, nicht krystallisirbare, höchst bitter schmeckende Materie zurück, leicht löslich in

Wasser und Weingeist, welche mit Bleiessig einen weifsen käsigen Niederschlag erzeugt.

Das Endproduct der Oxydation ist eine in Nadeln krystallisirbare Säure, welche sich leicht in Wasser und Weingeist löst, mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt keinen Niederschlag hervorbringt und in der concentrirten wässerigen Lösung mit Eisenchlorid ein zimmtbraunes Präcipitat erzeugt. Die Säure sublimirt in Nadeln, unter Hinterlassung von etwas Kohle und stöfst höchst erstickende, heftigen Husten hervorbringende weifse Dämpfe aus. — Diese Reactionen gehören der Bernsteinsäure an.

Die bei der Oxydation des Santonins übergegangene Salpetersäure enthält nachweisbare Blausäure.

Das Auftreten der Blausäure bei Oxydationsprocessen organischer Körper ist schon verschiedentlich beobachtet worden.

Sobrero*) erhielt dieselbe durch Behandlung einer grofsen Menge ätherischer Oele: Terpentinöl, Birkenöl etc., ferner der Harze, wie Colophon, Fichtenharz, Galbanum, Mastix u. a. mit Salpetersäure. Kopp**) erhielt bei der Oxydation des Harzes von Benzoë: Bittermandelöl, Benzoësäure, Blausäure und Picrinsalpetersäure. Scholvin***) beobachtete die Blausäure bei der Bereitung des Salpeteräthers, wenn Rohrzucker, Alkohol und Salpetersäure zusammentrafen, wogegen Amylum, Trauben- und Milchzucker dieselbe nicht hervorbrachten, wenn sie mit Alkohol und Salpetersäure zusammentrafen. Nach Dulajaz†) enthält der Salpeteräther Blausäure.

Die Bildung der Blausäure bei Oxydationen organischer

*) Journal de Pharmacie 1842 S. 207.

**) Pinstitut Nr. 517.

***) Archiv der Pharmacie Bd. XXXIX S. 30.

†) Journ. de Pharmacie 1844 Mars p. 230.

Körper mittelst Salpetersäure, läfst sich am naturgemäfsesten durch Abscheidung derselben aus den Elementen der durch unvollkommene Oxydation entstandenen intermediären Producte, welche Stickstoff in ihrer Zusammensetzung besitzen, erklären.

Die ätherischen Oele und Harze, welche Sobrero der Oxydation unterwarf, lieferten sämmtlich stickstoffhaltige Zwischenproducte, welche durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Blausäure und in stickstofffreie oder stickstoffärmere Producte zerfallen, welche dann weiter oxydirt werden. Man hat die Bildung der Blausäure nicht beobachtet, wenn Körper, welche zum Stickstoff oder dessen Oxydationsstufen keine Verwandtschaft besitzen, mit Salpetersäure behandelt werden, ferner bei Oxydationen von Substanzen, welche während des Verlaufs der Oxydation immer stickstoffreichere Producte liefern, wie z. B. Naphtalin, Indigo, Esdragonöl etc., wogegen diejenigen Körper, welche stickstoffhaltige Zwischenproducte und stickstofffreie Endproducte geben, Blausäure bei dem Uebergang aus dem ersteren Zustand in den zweiten liefern.

Bei der Oxydation der Benzoëharze finden zwei nebeneinander verlaufende Processe Statt. Während auf der einen Seite ein stickstoffhaltiges Endproduct: die Picrinsalpetersäure, gebildet wird, entsteht auf der anderen Seite durch Zersetzung eines stickstoffhaltigen Zwischenproductes: Blausäure, und ein stickstofffreies Endproduct: Benzoësäure.

Die oben angeführte Bildungsweise der Blausäure aus stickstoffhaltigen intermediären Producten läfst sich sehr einfach bei der Oxydation des Styrols mit Salpetersäure verfolgen.

Nach E. Simon entsteht bei der Oxydation desselben: Bittermandelöl, Benzoësäure und Blausäure; als stickstoffhaltiges Zwischenproduct tritt Nitrostyrol auf, welches nach der Formel:

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$$

zusammengesetzt ist.

Denkt man sich aus 1 Aeq. Nitrostyrol, 1 Aeq. Blausäure ausgetreten, so bleibt 1 Aeq. Benzoësäure übrig.

$C_{16}\ H_7\ (NO_4)$ minus $C_2\ NH$ = $C_{14}\ H_6\ O_4$

= Benzoësäure = $C_{14}\ H_5\ O_3$ + aq.

Auf eine so einfache Weise kann indessen die Entstehung beider Säuren nicht abgeleitet werden, indem als Zwischenproduct noch Bittermandelöl auftritt und salpetersaures Gas bis zu Ende der Operation entwickelt wird.

Man kann sich denken, dafs gleichzeitig mit den Elementen der Blausäure der Sauerstoff der Untersalpetersäure abgeschieden wird und die entstandene hypothetische Verbindung:

$C_{14}\ H_6$

durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff zuerst in

Bittermandelöl = $C_{14}\ H_6\ O_2$

übergeführt wird, welches dann weiter in Benzoësäure übergeht.

Die Annahme, dafs gleichzeitig mit der Blausäure auch die 4 Aeq. Sauerstoff der Untersalpetersäure austreten, enthält nichts Unwahrscheinliches. Wissen wir doch aus Zinin's Beobachtungen, dafs der Sauerstoff dieser sogenannten Verbindungen der Untersalpetersäure mit Leichtigkeit durch den Wasserstoff des Schwefelammoniums hinweggenommen werden kann, während die ganze Menge des Stickstoffs in dem entstandenen Product mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff zurückbleibt, woraus hervorgeht, dafs der Stickstoff in diesen Verbindungen mit weit gröfserer Kraft an den Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden ist, als der Sauerstoff, so dafs durch die Einwirkung der Salpetersäure mit dem Ausscheiden des Stickstoffs gleichzeitig eine Abscheidung von Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnifs der Blausäurebildung bedingt wird.

Hofmann und Blyth haben die Blausäure bei der Behandlung

des Styrols mit Salpetersäure nicht beobachtet, was sehr leicht erklärlich ist, indem die gröfsere oder geringere Concentration der Salpetersäure von grofsem Einflufs auf die Bildung der stickstoffhaltigen intermediären Producte ist.

In vielen Fällen ist die Entstehung der Blausäure gewifs übersehen worden, indem dieselbe durch die Einwirkung der Salpetersäure in Ammoniak und Ameisensäure zerlegt worden ist, während letztere wiederum in Kohlensäure und Wasser zerlegt wird.

Durch Aufsuchen von Ammoniak in der Salpetersäure mufs ihre Gegenwart nachgewiesen werden können. Entscheidend sind in dieser Beziehung die Beobachtungen von Rabourdin*), welcher bei der Behandlung des Terpentinöls (von Pinus maritima) mit Salpetersäure, — Oxalsäure neben einer reichlichen Menge von krystallisirtem 4fach oxalsaurem Ammoniak erhielt, worin das Ammoniak nur durch Zerlegung der bei der Oxydation gebildeten Blausäure entstanden seyn kann.

Es wäre interessant, die Oxydationsprocesse eben so leicht, wie beim Styrol verfolgen zu können.

Die oben erwähnten Zwischenproducte, welche bei der Behandlung des Santonins mit Salpetersäure entstehen, konnten aus Mangel an Material nicht genauer untersucht werden. Sie enthielten keinen Stickstoff. Man kann demnach voraussetzen, dafs die gebildeten stickstoffhaltigen Zwischenproducte gleich nach ihrer Entstehung wiederum in Blausäure und stickstofffreie Substanzen zerlegt werden.

Einwirkung der Chromsäure.

Santonin widersteht der Einwirkung eines siedenden Gemisches von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, wegen seiner Schwerlöslichkeit, mit grofser Hartnäckigkeit. Nach

*) Journal de Pharmacie 1844 Sept. p. 185.

längerer Digestion ist eine Reduction der Chromsäure bemerkbar, doch bleibt der gröfste Theil des Santonins unverändert. Löst man Santonin in concentrirter Schwefelsäure auf, und setzt eine Lösung von saurem chromsaurem Kali hinzu, so zeigt sich zuerst eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, welche aber bald wieder aufhört und beim nachherigen Digeriren nur schwach wieder beginnt. — Ein krystallisirtes Product habe ich nicht erhalten können.

Wird Santonin mit Chromsäure trocken erhitzt, so entzündet es sich unter Reduction der letzteren.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Erhitzt man Santonin über einer Schicht geschmolzener Phosphorsäure bis zum Schmelzen, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten ein gelbbraunes, in Alkohol lösliches Harz darstellt. — In einer alkoholischen Santoninlösung erzeugt Phosphorsäure einen ähnlichen Körper.

Einwirkung des Bleihyperoxyds auf Santonin.

Bleihyperoxyd, mit Santonin und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure digerirt, bewirkt wegen der Schwerlöslichkeit des Santonins keine Veränderung.

Wird Bleihyperoxyd trocken mit Santonin gemischt und bis zum Schmelzpunkt des letzteren erhitzt, so tritt plötzlich eine heftige, von Licht- und Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein. Die von aufsen zugeführte Wärme mufs sogleich abgehalten werden.

Es destillirt unaufhaltsam ein gelber, stechend riechender Dampf in die Vorlagen und verdichtet sich zu einem gelben, in netzartigen Figuren sich ablagernden Sublimat, welches von Weingeist mit rother Färbung aufgelöst wird. Aus der erkalteten weingeistigen Lösung erhält man eine Menge weifser

blättriger Krystalle, gemengt mit einer grofsen Menge eines orangefarbnen Harzes. Um letzteres zu entfernen, setzt man zur siedenden alkoholischen Auflösung, sobald eine Abscheidung von Harz an der Oberfläche beim Abdampfen bemerkbar wird, Ammoniak hinzu und läfst erkalten, worauf ziemlich reine Krystalle abgeschieden werden, während das Harz in Auflösung bleibt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist werden dieselben rein erhalten.

Bei näherer Untersuchung ergaben sich diese Krystalle als unverändertes, durch die Wärme und den heftigen Strom von Kohlensäure übergerissenes Santonin.

Das orangefarbne Harz, welches als Hauptzersetzungsproduct auftritt, habe ich nicht weiter untersucht.

Einwirkung des übermangansauren Kalis.

Eine siedende wäserige Lösung von übermangansaurem Kali verändert das schwerlösliche Santonin gar nicht, selbst bei Zusatz von Schwefelsäure. Erhitzt man eine concentrirte alkoholische Santoninlösung mit übermangansaurem Kali und Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten der an Aldehyd und Salpeteräther reichen Flüssigkeit eine gelbe ölige Schicht, welche die Salpeterkrystalle bedeckt und bald darauf zu einer formlosen weifsen Masse erstarrt, welche in Alkohol sich auflöst und aus der Lösung in Krystallen abgeschieden wird. Diese Krystalle sind unverändertes Santonin.

Einwirkung von Schwefelammonium.

Eine mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von Santonin in vielem Weingeist wird durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, auch nach längerem Stehen in einem verschlossenen Gefäfs nicht zersetzt und man erhält daraus unverändertes Santonin wieder.

E. *Ueber die Stellung des Santonins in der Reihe der organischen Verbindungen.*

Man rechnet das Santonin zu einer Klasse von Körpern, welche wegen des characteristischen bittern Geschmacks ihrer Lösungen mit dem Namen »Bitterstoffe« belegt worden sind. Obgleich durch diese Classification eine grofse Anzahl von Körpern von den heterogensten Eigenschaften neben einander gestellt worden sind, so erlaubt die unvollkommene Kenntnifs, welche wir bis jetzt über dieselben besitzen, doch nicht, die einmal eingeführte Eintheilung aufzuheben, bevor umfassendere Untersuchungen vorliegen, welche eine streng wissenschaftliche Ordnung derselben zulassen.

Das Santonin besitzt alle Eigenschaften eines krystallisirten Harzes, die meisten seiner Zersetzungsproducte sind harzartige Materien, das Endproduct der Oxydation mittelst Salpetersäure ist eine Säure, welche wir unter gleichen Bedingungen aus Harzen und Fetten entstehen sehen.

Das Santonin ist keine Säure im engeren Sinne des Wortes, da es weder saure Reaction, noch sauren Geschmack, noch durch Basen ersetzbares Wasser enthält, weshalb die Verbindungen mit Basen so leicht zersetzbar sind. Es kann mit noch weniger Grund als eine Säure angesehen werden, als die Zuckerarten, welche sogar basisches Wasser enthalten.

Das Santonin, welches als solches schon in 3 isomeren Modificationen auftritt, besitzt weiter gleiche procentische Zusammensetzung mit der *wasserfreien Nelkensäure*, dem *Eugenin (Gewürznelkencamphor)*, der *krystallisirten Cuminsäure* und dem *Alphaharz der Benzoë*, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

$$\left\{\begin{array}{lll} 2 \text{ Aeq. } \textit{Santonin} & = 2\,(C_{30}\,H_{18}\,O_6) & = C_{60}\,H_{36}\,O_{12} \\ 3 \text{ „ } \textit{wasserfeie Nelkensäure}\ ^{*)} & = 3\,(C_{20}\,H_{12}\,O_4) & = C_{60}\,H_{36}\,O_{12} \\ 3 \text{ „ } \textit{Eugenin}\ ^{**)} & = 3\,(C_{20}\,H_{12}\,O_4) & = C_{60}\,H_{36}\,O_{12} \\ 2 \text{ „ } \textit{Cuminsäure-hydrat}\ ^{***)} & = 3\,(C_{20}\,H_{11}\,O_3 + \text{aq.}) & = C_{60}\,H_{36}\,O_{12} \end{array}\right\}$$

und ferner sind

$$\left\{\begin{array}{lll} 7 \text{ Aeq. } \textit{Santonin} & = 7\,(C_{30}\,H_{18}\,O_6) & = C_{210}\,H_{126}\,O_{42} \\ \text{gleich} & & \\ 3 \text{ Aeq. } \textit{Alphabenzoëharz}\ ^{\dagger)} & = 3\,(C_{70}\,H_{42}\,O_{14}) & = C_{210}\,H_{216}\,O_{42} \end{array}\right\}$$

Andere Körper besitzen eine, der des Santonins sehr nahestehende Zusammensetzung. Es sind diefs :

			C : H : O
Flüchtig. römisch Kümmelöl ††)	=	$C_{30}\,H_{12}\,O_2$	= 10 : 6 : 1
Santonin / Cuminsäure etc.	=	$C_{30}\,H_{18}\,O_6$ / $C_{20}\,H_{12}\,O_4$	= 10 : 6 : 2
Quassiin †††)	=	$C_{20}\,H_{12}\,O_6$	= 10 : 6 : 3
Cantharidin *)	=	$C_{20}\,H_{12}\,O_8$	= 10 : 6 : 4.

Ob diese Körper in der That in einem so nahen Zusammenhange stehen, wie diese Verhältnisse anzudeuten scheinen, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Ueber die Entstehung der Harze im Allgemeinen.

Ich habe eben die Meinung ausgesprochen, dafs das Santonin zur Klasse der krystallisirten Harze gerechnet werden

---

*) Ettling, Annalen der Chemie u. Pharmacie Bd. XXXI, S. 526. — Böckmann, ibid. Bd. XXVII, S. 157.

**) Dumas, diese Annalen Bd. IX, S. 65.

***) Gerhardt et Cahours Ann. de Chim. et de Phys. 1841. III. sér. p. 60—111.

†) Van der Vliet, Bullet. de Sciences phys. en Neerlande 1838, liv. 3, p. 208.

††) Cahours Ann. de Chim. et de Phys. (siehe oben).

†††) Siehe Liebig's organische Chemie S. 1110.

*) Regnault Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXIX, S. 314—316.

müsse, wohin Olivil, Styracin, Calophyllumharz (von Calophyllum Caloba Goudet oder C. longifolium Humboldt und Bonpland), Elemiharz u. a. gezählt werden.

Zu dieser Klasse glaube ich auch das Asaron, Helenin, Cubebin, Athamantin und viele andere sogenannte Bitterstoffe zählen zu müssen.

Eine grofse Anzahl dieser Körper ist zwar flüchtig und dieses Verhaltens wegen mit den Camphenen und Stearoptenen der ätherischen Oele verglichen worden, indessen kann diese Eigenschaft, welche wir bei den sogenannten eigentlichen Harzen nicht beobachten, kein hinreichender Grund seyn, dieselben nicht unter die Reihe der Harze zu setzen. Ich werde weiter unten zeigen, dafs die Art und Weise, wie diese Körper entstanden sind, ganz analog derjenigen ist, auf welche die Harze aus den ätherischen Oelen der verschiedenen Pflanzenspecies gebildet werden.

Einige Bitterstoffe sind als fette Säuren bezeichnet worden, wie z. B. Santonin, Athamantin, ferner die Säure, welche Schnedermann aus dem Cetrarin dargestellt hat. Abgesehen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Körper, läfst sich schon aus einer einfachen Betrachtung ihrer Zusammensetzung erkennen, dafs dieselben nicht zu den fetten Säuren gerechnet werden können, was sich auch durch die Art und Weise ihrer Entstehung vollkommen bestätigt.

Dumas hat eine grofse Anzahl von fetten Säuren in eine fortlaufende Reihe gebracht, welche mit der Buttersäure beginnt und mit der Margarinsäure aufhört, worin jedes Glied gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff plus 4 Aeq. Sauerstoff im Hydratzustande enthält. Die allgemeine Formel dieser Glieder ist :

$$C_n H_n + O_4$$

worin n = 8, 10, 12 . . . . ist.

Dasselbe Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff finden wir (mit einigen wenigen Ausnahmen) in den übrigen Fettsäuren wieder: in der *Cerosinsäure* (Lewy), Roccellsäure, Veratrumsäure, ferner in den Säuren, welche als Zersetzungsproducte des Olivenöls durch Schwefelsäure von Frémy erhalten wurden.

Vergleicht man die Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente jener als Fettsäuren bezeichneten Körper mit einander, so findet man, dafs in denselben bedeutend weniger Wasserstoffäquivalente vorhanden sind. Das Verhältnifs von C : H ist im Santonin = 30 : 18; im Athamantin 24 : 15; in der sogenannten Fettsäure des Cetrarins 29 : 25, welche Verhältnisse bedeutend von denen abweichen, die wir in den übrigen fetten Säuren beobachten.

Um über die Entstehung jener Körper, welche ich als krystallisirte Harze bezeichnet habe, so wie der eigentlichen, nicht krystallisirbaren Harze näheren Aufschlufs zu erhalten, betrachten wir zuvörderst die Zusammensetzung der verschiedenen ätherischen Oele.

Als allgemeinen Ausdruck für die Zusammensetzung der ätherischen Oele sehen wir den Kohlenwasserstoff

$$C_{10} H_8$$

auftreten, wir finden ihn in den Oelen der verschiedenartigsten Pflanzenfamilien wieder.

Terpentinöl, Tannenzapfenöl, Tannennadelöl*), Copaivabalsamöl, Elemiöl, Birkenöl, Wachholderbeeröl, Citronenöl, Pomeranzenschaalöl, Petersilienöl, flüchtiges Nelkenöl, Cubebenöl, Lorbeeröl (Laurel turpentine)**), Fenchelöl (huile de fenouil

*) Hagen, Poggendorff's Annal. Bd. LXIII, S. 574. — Gottschalk in Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XLVII, S. 237.

**) Stenhouse, Lond. and Edinb. phil. Magaz. 1842, April, p. 271—278.

ener, Cahours), das Oel der Athamanta Oreoselinum*) u. a. besitzen diese Zusammensetzung.

Andere ätherische Oele können als Hydrate des Kohlenwasserstoffs C_{10} H_8 in einfachen oder multipeln Verhältnissen betrachtet werden; hierher gehören:

Cajeputöl = C_{10} H_8 + aq., (Blanchet)

Bergamottöl = 3 (C_{10} H_8) + 2 aq., Soubeiran et Capitaine, Ohme

Rosmarinöl = 4½ (C_{10} H_8) + 2 aq., Kane

Basilicumöl = 2 (C_{10} H_8) + 6 aq., Dumas und Péligot.

Noch andere ätherische Oele sind Oxyde desselben Kohlenwasserstoffes. Auf letztere komme ich später wieder zurück.

Berechnet man die Formeln verschiedener Harze und der Kohlenwasserstoffverbindung C_{10} H_8 auf gleiche Aequivalente Kohlenstoff, so ergiebt sich folgende Reihe, aus welcher eine merkwürdige Uebereinstimmung in der Art und Weise ihrer Entstehung erkannt werden kann:

			A
12 Aeq.	*ätherisches Oel*	$= 12(C_{10}H_8)$	$= C_{120}H_{96}$
3 »	*Epsiloncopalharz*	$= 3(C_{40}H_{32}O_2) = C_{120}H_{96}O_6$	
3 »	*Silvinsäure*	$= 3(C_{40}H_{28}O_4) = C_{120}H_{84}O_{12}$	
3 »	*Copaivabalsamharz*		
3 »	*Harz v. Ceradia furc.*†)		
8 »	*Helenin*	$= 8(C_{15}H_{10}O_2) = C_{120}H_{80}O_{16}$	
4 »	*Santonin* ††)	$= 4(C_{30}H_{18}O_6) = C_{120}H_{72}O_{24}$	
3 »	*Gummigutthharz*	$= 3(C_{40}H_{22}O_9) = C_{120}H_{66}O_{27}$	
4 »	*Cubebin*	$= 4(C_{30}H_{15}O_9) = C_{120}H_{60}O_{36}$	
6 »	*Phlobaphen*	$= 6(C_{20}H_8O_8) = C_{120}H_{48}O_{48}$	
8 »	*Anemonin*	$= 8(C_{15}H_6O_6) = C_{120}H_{48}O_{48}$	

*) Winkler und Schnedermann, Göttinq. gel. Anz. 1844, St. 21.

†) Thomson in phil. Magaz. and Journ. of Science, III. sér. 28. Vol. Nr. 188, p. 422.

††) Hierher gehören ferner die mit dem Santonin gleich zusammengesetzten Körper: *Alphabenzoëharz, Eugenin, und wasserfreie Nelkensäure.*

Vergleicht man die aufeinanderfolgenden Glieder der Columne A mit der Zusammensetzung des ätherischen Oeles, so ergeben sich folgende Beziehungen :

12 Aeq. Oel

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_6 plus O_6

$= 3$ Aeq. *Epsiloncopalharz* $= 3\ (C_{40}\ H_{30}\ O_2)$

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_{12} plus O_{12}

$= 3$ Aeq. { *Copaivaharz* / *Sylvinsäure* / *Harz d. Cerad. furs.* } $= 3\ (C_{40}\ H_{28}\ O_4)$

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_{16} plus O_{16}

$= 8$ Aeq. *Helenin* $= 8\ (C_{15}\ H_{10}\ O_2)$

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_{24} plus O_{24}

$= 4$ Aeq. *Santonin* $= 4\ (C_{30}\ H_{18}\ O_6)$

(Benzoëharz, Eugenin, wf. *Nelkensäure)*

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_{27} plus O_{27}

$= 3$ Aeq. *Gummigutthars* $= 3\ (C_{40}\ H_{32}\ O_9)$

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_{36} plus O_{36}

$= 4$ Aeq. *Cubebin* $= 4\ (C_{30}\ H_{18}\ O_9)$

$C_{120}\ H_{96}$ minus H_{48} plus O_{48}

$= 6$ Aeq. *Phlobaphen* $= 6\ (C_{20}\ H_8\ O_8)$

$= 8$ Aeq. *Anemonin* $= 8\ (C_{15}\ H_6\ O_6)$.

Die sämmtlichen Glieder der obigen Reihe sind entweder aus einem ätherischen Oel : $C_{10}\ H_8$ oder, wenn dasselbe Sauerstoff enthält, wie z. B. das Wurmsamenöl, aus einem daraus abgeleiteten Oele : $C_{10}\ H_7\ O$ oder $C_{10}\ H_8\ O_2$ entstanden durch einen Verwesungsprocefs in seiner einfachsten Gestalt, indem eine gewisse Anzahl von Wasserstoffäquivalenten aus der Zusammensetzung der entsprechenden Oele in Form von Wasser ausgetreten und durch eine, dem oxydirten Wasserstoff äquivalente Menge von Sauerstoff vertreten ist, ganz auf analoge Weise, wie Zimmetsäure aus Cinnamylwasserstoff, Benzoësäure

aus Benzoylwasserstoff, Salicylsäure aus Salicylwasserstoff, wasserfreie Essigsäure aus Alkohol gebildet werden.

Die Zahl der ausgetretenen Wasserstoffäquivalente, so wie die der aufgenommenen Sauerstoffmengen, wächst in der obigen Reihe so lange, bis die Hälfte des Wasserstoffgehaltes der ätherischen Oele durch Sauerstoff ersetzt worden ist und das gebildete Product als aus Kohlenstoff plus Wasser bestehend angesehen werden kann. Die Endglieder der Reihe : das *Anemonin* und *Phlobaphen* stellen dieses Product dar.

Man bemerkt, dafs die ätherischen Oele, aus welchen jene Körperreihe gebildet worden ist, bei gleicher procentischer Zusammensetzung eine sehr verschiedene rationelle Formel besitzen müssen, indem sie bald mehr, bald weniger durch Sauerstoff ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

Die gröfste Menge von Wasserstoff, welcher durch eine äquivalente Menge Sauerstoff vertreten werden kann, enthalten die Oele, aus welchen das Phlobaphen und das Anemonin gebildet wird. Ihre wahre Zusammensetzung wird durch die Formel :

$$C_{10} H_4 + H_4$$

oder durch ein Multiplum derselben ausgedrückt.

Ist der durch Sauerstoff ersetzbare Wasserstoff der ätherischen Oele abgeschieden und eine äquivalente Menge Sauerstoff aufgenommen worden, so hört der Verwesungsprocefs der Oele auf und es finden darauf in vielen Fällen weitere Umwandlungen des gebildeten Productes statt, von denen weiter unten gehandelt werden wird.

Betrachten wir zunächst die einzelnen Glieder der Reihe A näher.

1) Das *Phlobaphen* *), mit welchem Namen die gefärbten

*) Stähelin u. Hofstätter, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 63—80.

harzigen Bestandtheile der Rinden von Pinus sylvestris, China flava, Betula alba und Plantanus acerifolia belegt worden sind, verdankt, wie schon oben angegeben worden, seine Entstehung einem Oele, welches isomer mit dem Terpentin- und Birkenöl, aber eine von denselben verschiedene Constitution besitzt. Die Constitution letzterer Oele ergiebt sich aus der Bildung der Sylvinsäure und des Betulins (siehe weiter unten). Auch in Plantanus acerifolia sind, wie aus der Bildung des Plantanenharzes ersichtlich ist, zwei isomere Oele von verschiedener Constitution enthalten.

2) Das ätherische Oel, welchem das *Anemonin* seinen Ursprung verdankt, ist nicht bekannt. Seine Formel kann C_{10} H_8 oder C_{10} H_7 O oder C_{10} H_6 O_2 oder ein Multiplum von diesen Ausdrücken seyn.

3) Das *Cubebin* besteht nach Soubeiran und Capitaine*) aus:

		berechnet nach C_{30} H_{15} O_9
Kohlenstoff	67,9	67,8
Wasserstoff	5,64	5,54
Sauerstoff	26,46	26,66
	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des Cubebenöls würde hiernach seyn:

$$C_{30} H_{15} + H_9 \text{ oder } C_{10} H_5 + H_3.$$

4) Das *Gummigutharz* ist nach Thomson**) nach der Formel: C_{40} H_{23} O_9 zusammengesetzt, welche oben angenommen wurde.

Büchner***) stellt für dasselbe die Formel: C_{60} H_{35} O_{12}

*) Journ. de Pharm. Bd. XXV, p. 355—58. 1839.

**) Siehe Annal. d. Chemie und Pharmacie Bd. XLV, S. 71—94.

***) Dieselbe Abhandlung.

auf. Richtiger ist wohl der Ausdruck $C_{60} H_{36} O_{12}$, welcher das $1^1/_2$fache der Thomson'schen Formel wäre.

Das nicht bekannte ätherische Oel würde hiernach zusammengesetzt seyn aus : $C_{20} H_{12} + H_4$.

5) Die Entstehung des *Eugenins* und der wasserfreien *Nelkensäure* aus dem flüchtigen Nelkenöl $= C_{10} H_6$ (Ettling) bedarf keines weiteren Commentars.

6) Das *Santonin* verdankt seine Entstehung dem Wurmsamenöl. Dasselbe ist blafsgelb, von durchdringendem Geruch nach Wurmsamen und camphorartigem Geschmack. Es besteht nach Völckel*) aus zwei Oelen, deren Trennung nicht vollkommen gelungen ist.

Völckel fand in dem flüchtigeren Oele :

	I.	
Kohlenstoff	77,98	78,83
Wasserstoff	10,46	10,83
Sauerstoff	11,56	10,34
	100,00	100,00.

In dem minder flüchtigen :

	II.	
Kohlenstoff	77,81	77,96
Wasserstoff	10,60	10,56
Sauerstoff	11,59	11,48
	100,00	100,00.

Für das Oel II. ergiebt sich die Formel :

$$C_{18} H_{15} O_2$$

wonach dasselbe mit dem bei 130—140° übergehenden Salbeiöle**) identisch ist.

Wollte man die Entstehung des Santonins aus diesem Oele

*) Ibid. Bd. XXXVIII, S. 110—111.

**) Rochleder in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 1—10.

ableiten, so müfsten aus 5 Aeq. desselben 21 Aeq. Wasserstoff abgeschieden werden, während nur 8 Aeq. Sauerstoff eintreten, um 3 Aeq. Santonin zu bilden.

5 Aeq. Oel $= C_{90}\ H_{75}\ O_{10} - H_{21} + O_8 = C_{90}\ H_{54}\ O_{18}$ $= 3\ (C_{30}\ H_{18}\ O_6)$.

Die Ableitung des Santonins aus diesem Oele II. glaube ich, als der Analogie zuwiderlaufend, verwerfen zu müssen, indem nur $^8/_{21}$ der ausgetretenen Wasserstoffmenge durch Sauerstoff vertreten würden.

Für die gefundene Zusammensetzung des flüchtigeren Oeles I. eine Formel zu entwickeln, würde ganz werthlos seyn, da dasselbe stets mit einem Antheil des Oeles II. gemengt erhalten wurde, wenn nicht das aus der obigen Reihe sich ergebende allgemeine Gesetz hierzu einen Anhaltpunkt gäbe.

Aus den Analysen des Oeles I. geht hervor, dafs dasselbe mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthält als das Oel II.

Die Formel $C_{10}\ H_8\ O$, welche mit der des Camphors übereinstimmt, würde den gefundenen Zahlenwerthen am nächsten stehen; sie verlangt in 100 Theilen :

79,1 Kohlenstoff und 10,4 Wasserstoff.

Es müfsten dann aus 3 Aeq. des Oeles I., 6 Aeq. Wasserstoff abgeschieden und nur 3 Aeq. Sauerstoff aufgenommen werden, um 1 Aeq. Santonin und 6 Aeq. Wasser zu bilden.

3 Aeq. Oel $= C_{30}\ H_{24}\ O_3 - H_6 + O_3 = C_{30}\ H_{18}\ O_6$.

Der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung des Oeles kann nur wiedergegeben werden durch

$$C_{10}\ H_7\ O,$$

welcher auch schon früher angegeben wurde: Die Formel verlangt 80,3 pC. Kohlenstoff und 9,2 pC. Wasserstoff.

Es entsteht dann aus :

3 Aeq. flücht. Oel $= C_{30} H_{21} O_3 - H_3 + O_3 =$ 1 Aeq. Santonin $C_{30} H_{18} O_6$.

7) Die *Benzoëharze* von Styrax Benzoin auf Sumatra sind von van der Vliet*) untersucht worden.

Er fand darin drei Harze:

Alphaharz $= C_{70} H_{42} O_{14}$
Betaharz $= C_{40} H_{22} O_6$
Gammaharz $= C_{30} H_{20} O_5$.

Das Alphaharz entsteht, indem aus 7 Aeq. ätherischem Oel genau 14 Aeq. Wasserstoff abgeschieden und durch 14 Aeq. Sauerstoff vertreten werden.

7 Aeq. Oel $= C_{70} H_{56} - H_{14} + O_{14} = C_{70} H_{42} O_{14}$.

Das Beta- und Gammaharz enthalten zusammengenommen die Elemente des Alphaharzes.

8) Das Oel, aus welchem das *Helenin* $= C_{15} H_{10} O_2$**) gebildet wird, ist nicht bekannt. Es kann zur Formel:

$$C_{30} H_{20} + H_4 \text{ oder } C_{30} H_{22} O_2 + H_2$$

haben.

9) Auf die Bildung der *Sylvinsäure*, des *Copaivabalsamharzes*, der *Copalharze* etc. komme ich weiter unter wieder zurück. Das Oel, welchem das Harz in der Ceradia furcata seinen Ursprung verdankt, hat die rationelle Formel:

$$C_{10} H_7 + H$$

oder ein Multiplum derselben.

Es läfst sich dasselbe Gesetz, welches leicht aus der Vergleichung der Formeln der angeführten Körper mit der Zusammensetzung des die meisten ätherischen Oele constituirenden Kohlenwasserstoffs $C_{10} H_8$ erkannt wird, auch bei der Entstehung anderer Körper aus ätherischen Oelen, welche eine von

*) Bullet de Sciences phys. en Neeland 1838 liv. 3, p. 208.

**) Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXXII, p. 163—83.

jenen ganz verschiedene Zusammensetzung besitzen, nachweisen.

So entsteht z. B. das Asaron aus dem Asarumöl, das Styracin aus dem Styrol, das Weichharz der Myrrhe aus dem Myrrhenöl u. a. m.

a) Der Zusammensetzung des *Asarons* entspricht nach Schmidt*) die Formel:

$$C_{20}\ H_{12}\ O_5,$$

welche durch die Analyse der Chlorverbindung bestätigt wird.

Das Asarumöl besteht nach Blanchet und Sell**) aus:

		berechnet nach $C_{20}\ H_{15}\ O_3$
Kohlenstoff	75,41	75,40
Wasserstoff	9,76	9,22
Sauerstoff	14,83	15,38
	100,00	100,00.

Es entstehen demnach aus:

1 Aeq. Asarumöl $= C_{20}\ H_{15}\ O_3 - H_2 + O_2 = C_{20}\ H_{12}\ O_5$.

b) Im flüssigen Storax finden wir ein ätherisches Oel: das *Styrol*, nach der Formel: $C_{16}\ H_8$ zusammengesetzt.

Das krystallisirte Harz im Storax, von Simon mit dem Namen *Styracin* belegt, hat zur Formel: $C_{24}\ H_{11}\ O_2$ ***).

Treten aus 3 Aeq. Styrol 3 Aeq. Wasserstoff aus und werden durch 3 Aeq. Sauerstoff vertreten, so entsteht ein Körper, welcher durch Bindung von 1 Aeq. Wasser das Styracin liefert:

3 Aeq. Styrol $= C_{48}\ H_{24} - H_6 + O_3 + HO =$ 2 Aeq. Styracin $C_{48}\ H_{22}\ O_6$.

Aehnliche Vorgänge lassen sich in der Bildung anderer

---

*) Götting. gel. Anz. 145 St. 1844.

**) Ann. der Chemie u. Pharmacie Bd. VI, S. 259—313.

***) Ann. der Chemie u. Pharmacie Bd. XXI, S. 265—77.

Harze aus den ätherischen Oelen auffinden. Das gleichzeitig in das Verwesungsproduct aufgenommene Wasser ist in innige Verbindung mit demselben getreten und kann nicht durch Basen abgeschieden werden.

Macht man, von der Entstehungsweise des Styracins ausgehend, rückwärts einen Schluſs auf die Constitution des Styrols, so ergiebt sich als rationelle Formel desselben

$$C_{16}\ H_7 + H,$$

oder genau dieselbe, welche aus der von Blyth und Hofmann ermittelten Zusammensetzung des

$$\text{Nitrostyrol} = C_{16} \left| \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right|$$

hervorgeht.

c) Das *Weichharz der Myrrhe* und das *Myrrhenöl* sind von Ruickholdt*) untersucht worden.

Das Myrrhenöl besteht nach dem Mittel aus den Analysen aus:

		berechnet nach $C_{22}\ H_{15}\ O_2$
Kohlenstoff	79,9	80,4
Wasserstoff	10,1	9,7
Sauerstoff	10,0	9,9
	100,0	100,0.

Für das *Weichharz der Myrrhe* fand derselbe im Mittel von 3 Analysen:

77,1 pC. Kohlenstoff, 8,8 pC. Wasserstoff und 14,1 pC. Sauerstoff.

Nach der Formel: $C_{22}\ H_{15}\ O_3$ ergiebt sich, nach der Berechnung:

77,4 pC. Kohlenstoff, 8,68 pC. Wasserstoff und 13,91 pC. Sauerstoff.

---

*) Archiv der Pharmacie zweite Reihe 1845 S. 1—15.

Es entsteht demnach aus :

1 Aeq. Myrrhenöl $= C_{22} H_{16} O_2 - H + O = C_{22} H_{15} O_3$.

Nach dem Substitutionsgesetz *) werden ferner, unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers, gebildet : *Euphorbiumharz*, *Anâneharz* und *Aloëtin*.

α) Das Harz von Gummi Euphorbium ist von H. Rose in ein leicht in Alkohol lösliches und ein darin schwerlösliches zerlegt worden.

Für das leichtlösliche Euphorbiumharz fand H. Rose **) :

			berechnet nach $C_{40} H_{32} O_3$
Kohlenstoff	81,32	81,33	81,2
Wasserstoff	11,06	11,19	10,9
Sauerstoff	7,62	7,48	7,9
	100,00	100,00	100,0.

Es entstehen demnach aus :

1 Aeq. *Euphorbiumöl* $= C_{40} H_{32} - H + O + H_2 O_2 =$ *Euphorbiumharz* $C_{40} H_{33} O_3$.

---

*) Es ist sehr wahrscheinlich, dafs das *Antiarin* und *Peucedanin* ebenfalls nach dem Substitutionsgesetz aus einem ätherischen Oele $C_{10} H_8$ gebildet werden. Es geben nämlich :

14 Aeq. Oel	$= C_{140} H_{112}$	4 Aeq. Oel	$= C_{40} H_{32}$
	$- H_{32}$		$- H_{12}$
	$+ O_{30}$		$+ O_{10}$
10 Aeq. Antiarin	$= C_{140} H_{80} O_{30}$	10 Aeq. Peucedanin	$= C_{40} H_{20} O_{10}$
	$= 10 (C_{14} H_8 O_3)$		$= 10 (C_4 H_2 O)$
	(Mulder).		(Erdmann).

Man bemerkt, dafs in beiden Fällen, im ersten auf 14 Aeq. Oel, im zweiten auf 4 Aeq. Oel nur eine Differenz von 2 Aeq. Sauerstoff Statt findet, um dieselbe Gesetzmäfsigkeit in ihrer Bildung zu zeigen, wie die oben erwähnten Körper, und dafs durch eine geringe Modification der Formeln derselben jene Differenz verschwindet.

**) H. Rose in Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 365.

β) Das *Animeharz* ist von Laurent*) untersucht worden. Er fand in dem krystallisirbaren Harze:

		berechnet nach $C_{40}\ C_{32}\ O$	berechnet nach $C_{32}\ H_{48}\ O_2$
Kohlenstoff	84,6	85,5	84,6
Wasserstoff	11,5	11,5	11,1
Sauerstoff	3,9	3,0	4,3
	100,0	100,0	100,0.

Es geben nach letzterer Formel:

11 Aeq. Oel = 11 $(C_{10}\ H_8) = C_{110}\ H_{88} - H + O + H_2\ O_2$ = 2 Aeq. Animeharz $C_{110}\ H_{90}\ O_4$.

γ) Robiquet**) giebt als approximative Formel für das Harz in der *Aloë*, welches derselbe *Aloëtin* nennt:

$$C_6\ H_{14}\ O_{10}.$$

Dieses Harz kann also entstanden gedacht werden:

Hypoth. ätherisches Oel = $C_{30}\ H_{24}$
Verwesungsproduct = $C_{30}\ H_{22}\ O_2$
dessen Hydrür = $C_{30}\ H_{22}\ O_2 + H_{48}\ O_{48}$
(= 5 Aeq. (?) Aloëtin = $C_{30}\ H_{70}\ O_{50}$).

Was die Bildung der *Sylvinsäure*, der *Pininsäure* und *Pimarsäure*, so wie des Copaivaharzes betrifft, so gewinnt die Ansicht von Liebig***), welcher die Formel:

$$C_{40}\ H_{28}\ O_4$$

als den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung jener Körper betrachtet, den auch ich in der früheren Reihe angenommen habe, durch die Analogie in der Ableitung derselben aus den entsprechenden ätherischen Oelen, sehr an Wahrscheinlichkeit.

---

*) Annal. de Chim. et Phys. Vol. LXVI, p. 314.

**) Journ. de Pharm. III. sér. X, p. 167 u. p. 241.

***) Siehe dessen organische Chemie S. 1069.

Es würden alsdann gebildet aus :

$$4\ \text{Aeq.} \left\{\begin{matrix}\text{Terpentinöl}\\ \text{Copaivaöl}\end{matrix}\right\} = C_{40}\ H_{32} - H_4 + O_4$$

$$\left\{\begin{matrix}\text{Sylvinsäure}\\ \text{Copaivaharz}\end{matrix}\right\} = C_{40}\ H_{28}\ O_4.$$

Allein die angenommene Formel würde einen Ueberschufs von 1 pC. Wasserstoff in den Analysen voraussetzen, welcher die Fehlergrenzen bei weitem übersteigt.

Am genauesten stimmt mit den Analysen die Formel :

$$C_{40}\ H_{30}\ O_4,$$

welche H. Rose aufstellte, überein. Die Entstehung der Sylvinsäure und des Copaivaharzes läfst sich demgemäfs durch folgendes Schema veranschaulichen :

$$4\ \text{Aeq.} \left\{\begin{matrix}\text{Terpentinöl}\\ \text{Copaivabalsamöl}\end{matrix}\right\} = C_{40}\ H_{32} - H_2 + O_2 + O_2$$

$= C_{40}\ H_{30}\ O_4$ (Sylvinsäure, Copaivabalsamharz).

Die letztere Bildungsweise ist die wahrscheinlichste, wir werden sie bei einer grofsen Anzahl anderer Harze wiederkehren sehen.

Die Sylvinsäure und das Copaivaharz sind demnach entstanden durch eine Aufeinanderfolge zweier Processe :

a) durch einen Verwesungsprocefs des ätherischen Oeles nach dem Substitutionsgesetz;

b) durch einen darauf folgenden reinen Oxydationsprocefs des durch die Verwesung des Oeles entstandenen Productes.

Betrachten wir zunächst die übrigen Harze der Coniferen näher.

I.

Im *Fichten-* und *Föhrenharz* fand Schrötter*) :

	Fichtenharz		Föhrenharz		berechnet nach $C_5\ H_4\ O$
C	76,5	76,7	77,6	77,3	77,4
H	9,5	9,3	9,7	9,6	9,6.

*) Poggendorff's Annal. Bd. LIX, S. 37—76.

Es entstehen demnach aus 4 Aeq. Terpentinöl :

$$C_{40}\ H_{32} - H_2 + O_2 + O_3 = C_{40}\ H_{30}\ O_5$$

(*Fichtenharz Föhrenharz*).

II.

Johnston*) fand in Pinus Abies zwei Harze, für welche er die Formeln giebt :

Erstes Harz $C_{40}\ H_{29}\ O_5$

Zweites Harz $C_{40}\ H_{29}\ O_6$

Es wird hiernach gebildet aus 4 Aeq. Terpentinöl :

$$C_{40}\ H_{32} - H_3 + O_8 = C_{40}\ H_{29}\ O_3,$$

welches sich weiter mit zwei, oder mit 3 Aeq. Sauerstoff verbindet, wodurch die beiden angeführten Harze entstehen.

III.

Ein noch höheres Oxyd desselben Verwesungsproductes stellt die *Oxysylvinsäure* von Hofs dar, welche nach der Formel :

$$C_{40}\ H_{29}\ O_9 = C_{40}\ H_{29}\ O_3 + O_6.$$

zusammengesetzt ist.

IV.

In der Rinde von Pinus sylvestris fanden Stähelin und Hofstätter**) ein Harz von wachsartiger Beschaffenheit, löslich in Aether, unlöslich in Alkohol. Die Analyse ergab :

		berechnet nach $C_{40}\ H_{32}\ O_6$
Kohlenstoff	74,5	75,0
Wasserstoff	10,3	10,0
Sauerstoff	15,2	15,0
	100,0	100,0.

*) Philosophical Transactions for 1839 p. 298.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LI S. 29—62.

Ferner fanden dieselben darin ein zweites, in Alkohol, Aether und Alkalien lösliches Harz von pechartiger Beschaffenheit, bestehend aus :

		berechnet nach $C_{40}\ H_{30}\ O_7$
Kohlenstoff	73,5	73,5
Wasserstoff	9,7	9,2
Sauerstoff	16,8	17,2
	100,0	100,0.

Beide Harze entstehen aus dem Verwesungsproduct des Terpentinöls, das erste durch Aufnahme von Sauerstoff und den Elementen des Wassers, das zweite durch eine reine Oxydation desselben :

Terpentinöl $C_{40}\ H_{32}$

dessen *Verwesungsproduct* $C_{40}\ H_{30}\ O_2$

„ *Oxydhydrat* $C_{40}\ H_{30}\ O_2$ $+ O_2 + H_2\ O_2 = \alpha)$ *Harz*

„ *höheres Oxyd* $C_{40}\ H_{30}\ O_2 + O_3 = \beta)$ *Harz.*

Fassen wir die angeführten Harze der Coniferen zusammen, so ergiebt sich folgende Reihe :

Terpentinöl $C_{40}H_{32}$

Verwesungsproduct $C_{40}H_{30}O_2$

dessen 1s Oxyd $C_{40}H_{30}O_2+O_2 =$ *Sylvinsäure*

„ „ Oxydhydrat $C_{40}H_{30}O_2+O_2+HO =$ *Sylvinsäurehydrat*

„ Oxydbihydrat $C_{40}H_{30}O_2+O_2+H_2O_2=$*Fichtenharz* (IV. α)

„ zweites Oxyd $C_{40}H_{30}O_2+O_2$ *Fichtenharz* / *Föhrenharz* (I.)

„ drittes Oxyd $C_{40}H_{30}O_2+O_3 =$ *Fichtenharz* (IV. β).

Ferner entsteht durch eine weitere Eliminirung von 1 Aeq. Wasserstoff und Substituirung von 1 Aeq. Sauerstoff aus dem Terpentinöl ein

zweites Verwesungsproduct $C_{40}\ H_{29}\ O_2$

dessen Oxyde sind $C_{40}\ H_{29}\ O_2 + O_2$ (S. II.)

$C_{40}\ H_{29}\ O_2 + O_3$ (S. II.)

$C_{40}\ H_{29}\ O_2 + O_6$ (S. III.).

Es ist indessen leicht möglich, dafs in den letzten drei Harzen, von denen die zwei ersten die von Johnston aus Pinus Abies erhaltenen, das letzte die Oxysylvinsäure von Hefs darstellt, nicht 29, sondern 30 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, und jener Verlust an Wasserstoff durch das Trocknen derselben bei 100° herbeigeführt worden ist.

Es lassen sich zwar die zuerst angeführten Harze : Sylvinsäure u. s. w. eben so einfach aus dem letzten Verwesungsproduct : C_{40} H_{29} O_3 ableiten, indem durch Zutritt von 3 Aeq. Wasser die Sylvinsäure entstanden gedacht werden kann, indessen glaube ich die oben gegebene Ableitung als die wahrscheinlichere annehmen zu müssen.

V.

In der Rinde von *Betula alba* fanden Stähelin und Hofstätter (siehe deren citirte Abhandlung) ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, in Alkalien unlösliches, dagegen in Aether leicht lösliches Harz von folgender Zusammensetzung :

Kohlenstoff	80,2
Wasserstoff	10,2
Sauerstoff	9,6
	100,0.

Dieser Zusammensetzung, welche mit der der Sylvinsäure gleich ist, entspricht die Formel :

α) C_{40} H_{30} O_4.

Das in Alkohol leicht lösliche *Betulin* fand Hefs bestehend aus :

		berechnet nach C_{30} H_{42} O_5
Kohlenstoff	81,8	81,3
Wasserstoff	10,9	10,9
Sauerstoff	7,3	8,3
	100,0	100,0.

Die Entstehung beider Körper aus dem Birkenöl kann man sich demnach durch folgendes Schema versinnlichen

8 Aeq. *Birkenöl* C_{80} H_{64}

dessen erstes Verwesungsproduct C_{80} H_{62} O_2

dessen Oxyd C_{80} H_{62} O_2 + O_3 = *Betulin*

dessen zweites Oxyd C_{80} H_{62} O_2 + O_6 = *Harz α.*

VI.

In der Rinde von *Plantanus acerifolia* fanden Stähelin und Hofstätter ein in Alkohol und Aether lösliches, in Kali unlösliches Harz von folgender Zusammensetzung:

		berechnet nach C_{21} H_{16} O_2
Kohlenstoff	79,6	79,7
Wasserstoff	11,0	10,6
Sauerstoff	9,4	9,3
	100,0	100,0.

Es entstehen daher aus:

21 Aeq. *Platanenöl* C_{210} H_{168} — H_8 + O_8 + O_{12}

= 10 (C_{21} H_{16} O_2) = 10 Aeq. *Platanenharz.*

VII.

Aus der Analogie läfst sich annehmen, dafs die *Chrysophansäure* = C_{10} H_4 O_3*) in der Wandflechte (Lichen parietinus) aus dem Wandflechtenöl:

C_{10} H_7 oder C_{10} H_6 O

nach dem Substitutionsgesetz gebildet worden ist.

Thomson stellte aus Lichen parietinus einen zweiten rothen Körper dar, welcher in den von Rochleder und mir untersuchten Flechten nicht vorhanden war. Dieser Körper,

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVIII S. 1—18.

welchen Thomson mit dem Namen *Parietin**) belegt hat, hat zur Formel :

$$C_{10}\ H_4\ O_3\ ½$$

und ist mithin ein höheres Oxyd der Chrysophansäure.

Döpping und Schlofsberger**) fanden die Chrysophansäure merkwürdiger Weise auch in der Rhabarberwurzel neben einem braunen Harz (*Phaeoretin*), einem rothen (*Erythroretin*) und einem unlöslichen harzartigen Körper, welchen sie *Aporetin* nennen.

Das *Erythroretin* ist löslich in Weingeist, Aether und Alkalien und besteht aus :

			berechnet nach $C_{20}\ H_{10}\ O_8$
Kohlenstoff	63,08	62,94	64,3
Wasserstoff	5,46	5,72	5,1
Sauerstoff	31,56	31,34	30,0
	100,00	100,00	100,0.

Das *Phaeoretin* ist ebenfalls löslich in Weingeist, Aether und Alkalien. Die Analysen ergaben :

				berechnet nach $C_{20}\ H_{10}\ O_9$
Kohlenstoff	58,4	59,8	59,7	59,4
Wasserstoff	4,9	5,1	5,1	4,9
Sauerstoff	36,7	35,1	35,2	36,7
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Das *Aporetin* endlich ist in Weingeist löslich, dagegen nicht löslich in Aether. Es besteht aus :

		berechnet nach $C_{40}\ H_{12}\ O_{10}$
Kohlenstoff	58,90	58,7
Wasserstoff	4,35	4,3
Sauerstoff	36,75	37,0
	100,00	100,0.

*) Lond. and. Edinb. Phil. Magaz. Nr. 163 Jul. 1844.

**) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 196—223.

Durch folgendes Schema kann die Bildungsweise jener Körper leicht erkannt werden:

Aetherisches Oel $C_{40}\ H_{32}$ (hypothetisch)

Verwesungsproduct $C_{40}\ H_{16}\ O_{12} =$ *Chrysophansäure*

dessen erstes Oxyd $C_{40}\ H_{16}\ O_{12} + O_2 =$ *Parietin*

dessen Hydrür $C_{40}\ H_{16}\ O_{12} + H_4\ O_4 =$ *Erythroretin*

Oxydhydrate $C_{40}\ H_{16}\ O_{12} + O_2 + H_4\ O_4 =$ *Phaeoretin*

$C_{40}\ H_{16}\ O_{12} + O_3 + H_2\ O_2 =$ *Aporetin.*

Man bemerkt in der Bildungsweise dieser Körper dieselbe Analogie, wie bei der Entstehung der verschiedenen Coniferenharze.

VIII.

Die *Copalharze* sind von Filhol*) untersucht worden.

In dem Folgenden sind die von Filhol für dieselben berechneten Formeln angeführt, nur sind statt 31 Aeq. Wasserstoff stets 30 Aeq. angenommen worden.

Demnach ist:

Copal
- *Alphaharz* } = $C_{40}\ H_{30}\ O_5$
- *Betaharz* }
- *Gammaharz* = $C_{40}\ H_{30}\ O_3$
- *Deltaharz* = (nicht analysirt)
- *Epsilonharz* = $C_{40}\ H_{30}\ O_2$.

Ihre Entstehungsweise kann man sich also versinnlichen:

Aetherisches Oel $C_{40}\ H_{32} = 4\ (C_{10}\ H_8)$

Verwesungsproduct $C_{40}\ H_{30}\ O_2 =$ *Epsilonharz*

dessen erstes Oxyd $C_{40}\ H_{30}\ O_2 + O =$ *Gammaharz*

„ *zweites* „ $C_{40}\ H_{30}\ O_2 + O_3 =$ *Alphaharz* / *Betaharz.*

Das *Epsilonharz*, welches durch einfache Substitution von Sauerstoff aus dem ätherischen Oele gebildet wird, ist *unlöslich*

*) Journal de Pharmacie 1842 S. 406—409.

in Weingeist, Aether und Terpentinöl, selbst unlöslich in Kalilauge, und macht die kleinste Menge des Copals aus, indem es einer fortwährenden Oxydation unterworfen bleibt.

Das *Deltaharz*, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde, enthält wahrscheinlich $^1/_2$ Aeq. Sauerstoff mehr als das Epsilonharz, es ist *unlöslich* in Aether und Weingeist, *löslich* in weingeistiger Kalilösung.

Das *Gammaharz* ist *leichtlöslich* in Alkohol und Aether, geht Verbindungen mit Basen ein, welche in Alkohol und Aether *nicht löslich* sind, und ist schwieriger schmelzbar als das Alpha- und Betaharz. Es macht den Hauptbestandtheil des Copals aus.

Das *Alpha- und Betaharz*, die höchsten Oxyde des Epsilonharzes, sind die in Alkohol und Aether *löslichsten*, auch werden ihre Verbindungen mit Basen von *Aether aufgenommen*. Das Alphaharz schmilzt schon bei 100°, das Betaharz bei noch niedrigerer Temperatur.

Man bemerkt, dafs die Löslichkeit der verschiedenen Copalharze in Alkohol und Aether mit der Zunahme ihres Sauerstoffgehaltes wächst, während ihr Schmelzpunkt in demselben Mafse abnimmt. Je reicher dieselben an Sauerstoff, desto mehr tragen sie den Character einer Säure. Das Epsilonharz, welches die geringste Sauerstoffmenge enthält, ist unlöslich in Kali.

Legt man die von Filbol entwickelten theoretischen Ausdrücke zu Grunde, so ergiebt sich folgende Ableitung:

Aetherisches Oel	$C_{40}\ H_{32}$	
Verwesungsproduct	$C_{40}\ H_{31}\ O$	(hypothetisch)
dessen erstes Oxyd	$C_{40}\ H_{31}\ O + O$	$=$ *Epsilonharz*
„ *zweites* „	$C_{40}\ H_{31}\ O + O_2$	$=$ *Gammaharz*
„ *drittes* „	$C_{40}\ H_{31}\ O + O_4$	$=$ *Alphaharz* / *Betaharz.*

IX.

Das *Myrrhin* oder *Myrrhenharz* fand Ruickholdt bestehend aus:

			berechnet nach C_{44} H_{32} O_6
Kohlenstoff	71,96	bis 72,84	71,90
Wasserstoff	8,17	„ 8,12	8,19
Sauerstoff	19,87	„ 19,04	19,91
	100,00	100,00	100,00.

Es entstehen demnach aus dem Myrrhenöl die beiden Harze: das *Weichharz* und das Myrrhin auf folgende Weise:

Myrrhenöl C_{44} H_{32} O_4

dessen Verwesungsproduct C_{44} H_{30} O_6 = *Weichharz*

„ *Oxyd* C_{44} H_{30} O_6 + O_2 = *Myrrhin.*

Das *Weichharz* ist in Aether und Alkohol leicht löslich und besitzt saure Reaction.

Das *Myrrhin* ist neutral, löslich in Aether, in Alkohol nur zum Theil löslich.

Man ersieht hieraus, dafs eine Zunahme von Sauerstoff nicht in allen Fällen eine Zunahme der Löslichkeit und die Annahme saurer Eigenschaften bedingt.

Nach der von mir für das Myrrhin berechneten obigen Formel erklärt sich die Bildung der *Myrrhinsäure*, welche durch Schmelzen desselben entsteht, auf eine sehr einfache Weise.

Ruickholdt fand die Myrrhinsäure zusammengesetzt aus:

			berechnet nach C_{44} H_{28} O_7
Kohlenstoff	75,31	bis 75,43	74,4
Wasserstoff	7,94	„ 8,06	7,8
Sauerstoff	16,62	„ 16,52	17,8
	100,00	100,00	100,0.

Die Myrrhinsäure entsteht hiernach, indem durch Schmelzen des Myhrrins 2 Aeq. Wasser aus dessen Zusammensetzung austreten.

Myrrhin C_{44} H_{30} O_6 — H_2 O_2 = Myrrhinsäure C_{44} H_{28} O_7.

Eine analoge Zersetzung beobachtete Laurent bei der

Pimarsäure, welche beim Schmelzen 1 Aeq. Wasser verliert und in einen ganz indifferenten Körper, das Pimaron übergeht, welcher aber an der Luft wiederum Sauerstoff aufnimmt und dadurch die Fähigkeit erhält, sich mit Basen zu vereinigen.

X.

Im *Gummi Euphorbium* fand H. Rose*) zwei Harze : ein *schwerlösliches* und ein *Weichharz*.

Die Analyse des ersteren ergab :

		berechnet nach $C_{40}\ H_{31}\ O_3$
Kohlenstoff	79,11	79,2
Wasserstoff	10,54	10,0
Sauerstoff	10,35	11,8
	100,00	100,0.

Der Zusammensetzung des *Weichharzes* entspricht die Formel : $C_{40}\ H_{33}\ O_2$.

Aus folgender Zusammenstellung ergiebt sich die Bildungsweise beider Harze :

Aetherisches Oel	$C_{40}\ H_{32} = 4\ (C_{10}\ H_8)$
Verwesungsproduct	$C_{40}\ H_{31}\ O$ (unbekannt)
dessen Hydrat	$C_{40}\ H_{31}\ O + H_2\ O_2 =$ *Weichharz*
„ *Oxyd*	$C_{40}\ H_{31}\ O + O_4 =$ *schwerlösl. Harz.*

XI.

Die genaue Kenntnifs der *Elemiharze* verdankt man H. Rose**). Die Analysen ergaben :

	Weichharz	Krystallisirtes Elemiharz		
Kohlenstoff	76,80	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff	11,89	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff	11,31	5,41	5,91	6,60
	100,00	100,00	100,00	100,00.

*) Poggend. Annal. Bd. XXXIII S. 51.
**) Poggend. Annal. Bd. LIII S. 365—384.

Ich habe für dieselben folgende Formeln berechnet:

Weichharz $C_{50}\ H_{46}\ O_6$

Krystallisirtes Elemiharz $C_{50}\ H_{41}\ O_3$.

Theorie:

	Weichharz	Krystall. Elemiharz
Kohlenstoff	76,3	82,4
Wasserstoff	11,5	11,0
Sauerstoff	12,2	6,6
	100,0	100,0.

Demnach entsteht das krystallisirte Harz auf folgende Weise:

Aetherisches Oel $C_{50}\ H_{40} = 5\ (O_{10}\ H_8)$

Verwesungsproduct $C_{50}\ H_{39}\ O$ (hypothetisch)

dessen Hydrür $C_{50}\ H_{39}\ O + H_2\ O_2 =$ *kryst. Elemiharz.*

Die Entstehung des Weichharzes kann nach keiner der aus den angeführten Ableitungen hervorgehenden Gesetze erklärt werden. Es kann nur als ein Hydrat des Elemiöls selbst angesehen werden:

Elemiöl $C_{50}\ H_{40} + H_6\ O_6 =$ Weichharz $C_{50}\ H_{46}\ O_6$.

XII.

Im Perubalsam fand Frémy*) neben freier Zimmtsäure eine Reihe von Körpern: eine ölartige Flüssigkeit, das Cinnameïn, aus welcher sich zuweilen Krystalle von Metacinnameïn absetzten, und ein formloses, nicht krystallisirbares Harz. Die Formeln für die angeführten Körper sind folgende:

Cinnameïn $C_{54}\ H_{26}\ O_3$

Metacinnameïn $C_{54}\ H_{24}\ O_6$

Harz $C_{54}\ H_{30}\ O_{12}$.

Man bemerkt, dafs das Harz des Perubalsams ebenfalls, wie das Weichharz des Elemis, aus dem Elemiöl gebildet wird, in-

*) Annal. de Chim. et Phys. T. XXX p. 324.

dem zu dem Cinnameïn die Elemente des Wassers hinzutreten. Es ist höchst merkwürdig, dafs das Cinnameïn auch unter Umständen durch Austreten von Wasser in einen zweiten Körper, das Metacinnameïn, übergehen kann.

XIII.

Für die Zusammensetzung des *Dammaraharzes* stellt Thomson *) die Formel :

$$C_{30}\ H_{30}\ O_6$$

auf.

Dieses Harz kann auf folgende Weise entstanden seyn :

Aetherisches Oel	$C_{40}\ H_{32}$
Verwesungsproduct	$C_{40}\ H_{30}\ O_2$ (hypothetisch)
dessen Oxyd	$C_{40}\ H_{30}\ O_2 + O_4 =$ *Dammaraharz.*

XIV.

In der *Athamanta Oresolinum* fanden Winckler und Schnedermann ein ätherisches Oel $= C_{10}\ H_8$, und einen krystallisirbaren Körper : das *Athamantin*, nach der Formel :

$$C_{24}\ H_{15}\ O_7$$

zusammengesetzt, welcher durch Aetzkali (ähnlich wie das Cinnameïn) in Valeriansäure und in Oresolon zerlegt wird.

Man kann sich diesen Körper aus dem Oel also entstanden denken :

Athamantaöl	$C_{120}\ H_{96} = 12\ (C_{10}\ H_8)$
Verwesungsproduct	$C_{120}\ H_{75}\ O_{21}$ (hypothetisch)
dessen Oxyd	$C_{120}\ H_{75}\ O_{21} + O_4 = 5$ Aeq. *Athamantin.*

XV.

Die *Jalappenharze* sind von Kayser **) untersucht worden.

---

*) Lond. and Edinb. Phil. Magazine 1843. August p. 81—89.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LI S. 81—105.

Das Harz von Ipomoea orizabensis (Pellet) ist in Alkohol, Aether und Kali löslich und besitzt neutrale Reaction. Kayser nennt dasselbe *Pararhodeoretin* und fand für die Zusammensetzung desselben die Formel :

$$C_{42}\ H_{34}\ O_{18}.$$

Das Harz der Wurzel von Ipomoea Schiedeana (Znoc) zerlegte derselbe in ein in Aether lösliches Weichharz, welches nicht analysirt wurde und in ein in Aether unlösliches Harz :

Rhodeoretin $C_{42}\ H_{35}\ O_{20}$.

Das letztere besitzt ebenfalls neutrale Reaction und geht mit Basen Verbindungen ein, schmilzt bei 150° und zerfällt durch Salzsäure in Traubenzucker und in einen harzartigen Körper, ähnlich wie Salicin und Phloridzin, welche auch eine ganz ähnliche Zusammensetzung besitzen.

Wird das Rhodeoretin an Bleioxyd gebunden und durch Schwefelwasserstoff aus dieser Verbindung wieder abgeschieden, so entsteht das :

Hydrorhodeoretin $C_{42}\ H_{36}\ O_{21}$,

welches ein Hydrat des Rhodeoretins ist.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs diese Harze aus einem ätherischen Oele $C_{10}\ H_8$ gebildet werden, wenigstens läfst sich die Ableitung derselben auf keine einfache und wahrscheinliche Weise aus einem Oele $C_{10}\ H_8$ bewerkstelligen.

Man ersieht indessen, dafs die Zusammensetzung beider Körper in sehr nahem Zusammenhang mit einander stehen, und zwar in einem ganz gleichen Werthe, wie Salicin zu Phloridzin.

Pararhodeoretin	+ 1 Aeq. Sauerstoff	+ 1 Aeq. Wasser
$C_{42}\ H_{34}\ O_{18}$	+ O	+ HO

$= C_{42}\ H_{35}\ O_{20} =$ Rhodeoretin.

Krystallisirtes Salicin	+ 1 Aeq. Sauerstoff	+ 1 Aeq. Wasser
$C_{42}\ H_{28}\ O_{22}$	+ O	+ HO

$= C_{42}\ H_{30}\ O_{24} =$ Phloridzin (kryst.).

XVI.

Zwei andere Harze, welche im krystallisirten Zustand erhalten werden können und ebenfalls in sehr nahem Zusammenhang mit einander zu stehen scheinen, sind :

a) das *Calophyllumharz* von Calophyllum calaba, welches nach Lewy*) zusammengesetzt ist aus :

$$C_{28}\ H_{18}\ O_8,$$

b) das *Olivil* (aus dem Olivengummi von Olea europaea), welches im geschmolzenen Zustande nach Sobrero**) die Zusammensetzung besitzt :

$$C_{28}\ H_{18}\ O_{10}.$$

Beide Körper unterscheiden sich nur durch 2 Aeq. Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung. Man kann sich diese Körper zwar als Oxyde eines Verwesungsproductes von einem ätherischen Oele $C_{10}\ H_8$ denken, indessen sind die sich bei dieser Ableitung herausstellenden Verhältnisse zu wenig einfach, um einige Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Die Eigenschaften des Calophyllumharzes sind denen des Santonins sehr ähnlich.

Lewy beschreibt dasselbe als ein farbloses, durchsichtiges Harz, welches an der Luft (am Licht?) gelb wird, aus Alkohol in schiefen rectangulären Prismen krystallisirt, leichtlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 105° und erstarrt bei 90° wieder, löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe auf und wird durch Wasser daraus gefällt. Es verbindet sich mit Basen, doch sind diese Verbindungen so unbeständig, dafs die Sättigungscapacität nicht bestimmt werden konnte.

Die Summe der Aequivalente ihrer Bestandtheile ist in beiden gleich : das Santonin enthält 2 Aeq. Kohlenstoff mehr, dagegen 2 Aeq. Sauerstoff weniger als das Calophyllumharz.

---

*) Comptes rendus XVII S. 242.
**) Journal de Pharmacie 1843.

XVII.

In dem Icicaharz, welches von einer in Guiana sehr verbreiteten Gattung der Icica aus der Familie der Burseraceen abstammt, fand Scribe*) drei neutrale Harze von folgender Zusammensetzung:

α) Kolophonium $C_{40}\ H_{30}\ O_4$
β) Brean $C_{80}\ H_{67}\ O_2$
γ) Icican $C_{160}\ H_{127}\ O_9$,

deren Bildung durch nachfolgendes Schema veranschaulicht wird.

8 Aeq. *äther. Oel* 8 ($C_{20}\ H_{16}$) $C_{160}\ O_{128}$

α) *Verwesungsproduct* $C_{160}\ H_{120}\ O_8$ = Kolophon
β) *Hydrür des Oeles* $C_{160}\ H_{128} + H_6\ O_6$ = Brean
γ) *Zweites Hydrür des Oeles* $C_{160}\ H_{128} + H_9\ O_9$ = Icican.

Von diesen Harzen ist das Kolophon das am leichtesten im Weingeist lösliche, das Brean das schwerlöslichste.

XVIII.

In der Milch des Kuhbaums fand Heintz**) ein Harz von der Zusammensetzung $C_{70}\ H_{56}\ O_4$.

7 Aeq. Oel 7 ($C_{10}\ H_8$) $C_{70}\ H_{56}$
Verwesungsproduct $C_{70}\ H_{55}\ O$
dessen Hydrat $C_{70}\ H_{55}\ O + H_2\ O_2$ = Kuhbaumharz.

XIX.

a) der *Mastix* und der *Bernstein* wurde von Schrötter im rohen Zustande analysirt. Die Analysen beider Harze führten zu der Formel:

$$C_{20}\ H_{16}\ O_2$$

Ob dieser theoretische Ausdruck der richtige ist, mufs dahin gestellt bleiben, da auf die Analyse eines Gemenges meh-

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. XIII p. 166—174.
**) Poggend. Annal. Bd. LXV S. 240—267.

rerer Harze (nach Berzelius besteht der Bernstein aus drei verschiedenen Körpern, und auch der Mastix ist in zwei Harze zerlegbar) nicht zu viel Gewicht gelegt werden kann.

b) In der *Rinde der Korkeiche* (Quercus suber) fand Döpping ein wachsartiges Harz, das *Cerin*, welches leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Kali ist. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$C_{50}\ H_{40}\ O_3.$$

c) Das *Pastoharz* fand Boussingault*) nach der Formel:

$$C_{10}\ H_8\ O_2$$

zusammengesetzt.

d) Aus dem Nelkenöl setzt sich mit der Zeit ein krystallisirtes Harz: das *Caryophyllin* ab, dessen Zusammensetzung nach Dumas und Ettling durch die Formel:

$$C_{20}\ H_{16}\ O_2$$

wiedergegeben wird.

e) Im Lactucarium fand Lenoir**) ein Harz, das Lactucon, welches nach der Formel:

$$C_{40}\ H_{32}\ O_8$$

zusammengesetzt ist.

Die unter a, b, c, d, e angeführten Harze stellen sich als einfache Oxyde eines Kohlenwasserstoffs:

$$C_{10}\ H_8 \text{ oder } C_{20}\ H_{16}$$

dar, und scheinen nicht nach den Gesetzen, welche sich aus der Entstehungsweise der früher angeführten Harze herausstellen, gebildet worden zu seyn.

Man kann sich indessen die letzteren Harze auch durch Aufnahme von Wasser in ein nach dem Substitutionsgesetz aus dem ätherischen Oele gebildetes Verwesungsproduct entstanden

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. Vol. LVI p. 216—221.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LX S. 83.

denken, in der Art, dafs die aufgenommene Wassermenge genau dieselbe ist, welche durch Verbrennung des Wasserstoffs des ätherischen Oeles gebildet wird.

Hiernach würden sich folgende Ableitungen herausstellen:

Aetherisches Oel $C_{20}\ H_{16} = 2\ (C_{10}\ H_8)$

Verwesungsproduct $C_{20}\ H_{15}\ O$ (hypothetisch)

dessen Hydrat $C_{20}\ H_{15}\ O + HO =$ *Mastix*, *Bernstein*, *Caryophyllin*.

Aetherisches Oel $C_{50}\ H_{40} = 5\ (C_{10}\ H_8)$

Verwesungsproduct $C_{50}\ H_{37}\ O_3$ (hypothetisch)

dessen Hydrat $C_{50}\ H_{37}\ O_3 + H_2\ O_3 =$ *Cerin*

u. s. f.

Obwohl die letzteren Ableitungen weniger einfach erscheinen, so giebt doch die analoge Entstehungsweise vieler der bisher angeführten Harze einen triftigen Grund zur Annahme derselben.

Einfache Oxyde des Kohlenwasserstoffs:

$$C_{10}\ H_8$$

sind wiederum ätherische Oele, wie z. B. Camphoröl, die verschiedenen Salbeiöle, das Dostenöl u. a., und die übrigen Körper, welche durch einfache Oxydation der ätherischen Oele entstehen, wie der Camphor, besitzen Eigenschaften, welche von denen der oben berührten ganz verschieden sind.

Ueber die allgemeinen Gesetze der Entstehung der Harze.

Die in dem Vorigen gegebenen Entwickelungen geben über die, beim Uebergang der ätherischen Oele in Harze Statt findenden Processe genügenden Aufschlufs und gestatten, nach der Art und Weise der Bildung dieser Körper, eine Sonderung derselben in verschiedene Gruppen.

Zwar dürfte manche der gegebenen Formeln in der Folge noch modificirt werden und Harze der einen Gruppe in eine

andere gestellt werden müssen, indessen werden dadurch die Grundgesetze, welche aus den zahlreichen angeführten Ableitungen hervorgehen, nicht geändert.

Wenn man bedenkt, dafs die Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Harze während des Trocknens bei 100° Sauerstoff aufnehmen und Wasserstoff abscheiden, so wie die schwierige Darstellung derselben im chemisch reinen Zustande eine genaue Feststellung ihrer wahren Zusammensetzung kaum zuläfst, dafs ferner die zu ihrer Abscheidung angewendeten Lösungsmittel, wie z. B. der Alkohol, sehr leicht eine Metamorphose bedingen können, sey es durch Aufnahme von Sauerstoff, wie diefs H. Rose bei der Sylvinsäure beobachtete, oder durch theilweise Verbindung mit Weingeist, wie solche schon bei einem, den Harzen sehr nahestehenden Körper : der Lecanorsäure, nachgewiesen worden ist, — so kann man den aus den Analysen entwickelten Formeln nicht immer unbedingtes Zutrauen schenken, indem manches der angeführten Harze eine der angeführten Veränderungen erlitten haben mag.

Die allgemeinen Gesetze, welche sich aus den oben gegebenen Entwickelungen über die Bildungsweise der Harze herausstellen, sind nun folgende :

I. *Eine Reihe von Harzen entsteht, indem aus der Zusammensetzung der zugehörigen Oele eine gewisse Anzahl von Wasserstoffäquivalenten in Form von Wasser abgeschieden, und ersetzt wird durch eine, dem ausgetretenen Wasserstoff äquivalente Menge von Sauerstoff.*

Die nach diesem Gesetz gebildeten Körper sind demnach einfache Verwesungsproducte der ätherischen Oele und entstehen auf ganz gleiche Weise, wie die wasserfreie Essigsäure aus Alkohol.

In dieser Weise werden gebildet :

Epsiloncopalharz, Harz von *Ceradia furcata, Helenin, Alphaharz Styrax Benzoin, Santonin, Eugenin, Gummigutharz,*

Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Asaron, Weichharz der Myrrhe, Chrysophansäure.

Einige dieser Körper gehen Verbindungen mit Basen ein, ohne Abscheidung der Elemente des Wassers aus ihrer Zusammensetzung, andere besitzen gar keine Verwandtschaft zu den Basen. Sie lösen sich sämmtlich in Wasser auf.

Asaron, Helenin, Santonin, Anemonin, sind ganz oder theilweise flüchtig, ebenso die Chrysophansäure.

Die *Nelkensäure*, *Zimmtsäure* und *Benzoësäure* entstehen nach demselben Gesetz aus den zugehörigen ätherischen Oelen, allein ihre Natur ist von der der Harze ganz verschieden, indem gleichzeitig in das aus dem ätherischen Oele gebildete Verwesungsproduct 1 Aeq. Wasser aufgenommen wird, welches durch Basen vertreten werden kann.

II. *Eine zweite Klasse von Harzen entsteht nach dem Gesetz I. unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers in das Verwesungsproduct des ätherischen Oels.*

Hierher gehören:

Styracin, leichtlösliches Euphorbiumharz, Anime, Erythroretin (Rothharz des Rhabarbers), *Mastix, Bernstein, Pastoharz, Cerin, Lactucon, Caryophyllin, Elemiharz, Kuhbaumharz, Aloëtin.*

Die Harze dieser Klasse sind meist indifferent und löslich in Alkohol und Aether. Das Animeharz soll eine saure Reaction besitzen.

III. *Die dritte Klasse entsteht aus den ätherischen Oelen nach dem Gesetz I. unter Aufnahme von Sauerstoff in das Verwesungsproduct des Oeles. Sie sind demnach reine Oxyde dieses Verwesungsproductes.*

Es sind diefs:

Copaivabalsamharz, Sylvinsäure, Pimarsäure, die *Harze* von *Pinus Abies* (von Johnston), *Oxysylvinsäure, Betulin, Birkenrindenharz, Plantanenharz, Parietin, Athamantin, schwer-*

lösliches Euphorbiumharz, Myrrhin, Alpha-, Beta- und Gammaharz des Copals, *Dammarharz.*

Von diesen verbindet sich der gröfste Theil mit Basen, ohne Abscheidung von Wasser aus ihrer Zusammensetzung und zwar ist ihre Verwandtschaft zu denselben um so gröfser, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether wird mit der Zunahme an Sauerstoff ebenfalls gröfser, während ihr Schmelzpunkt in demselben Verhältnifs abnimmt.

IV. *Die vierte Klasse von Harzen entsteht nach dem Gesetze III. unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser in das Oxydationsproduct.*

Hierher gehören:

Die *übrigen Harze der Coniferen, Phaeoretin* (Braunharz des Rhabarbers), *Aporetin, Jalappenharz* (Rhodeoretin)? —

Das aufgenommene Wasser wird bei der Vereinigung derselben mit Basen nicht abgeschieden.

V. *Endlich werden Harze gebildet durch Aufnahme von Wasser in die Zusammensetzung der ätherischen Oele.*

Auf diese Weise entstehen:

Weichharz des *Elemi, Perubalsamharz, Bream* und *Icican.*

Das Perubalsamharz fand Frémy um so reicher an Wasser, je länger der Balsam der Luft ausgesetzt blieb.

Anhang.

Es wäre von grofser Wichtigkeit für die Bekräftigung der angeführten Gesetze, die Harze aus den ätherischen Oelen, welche in einer und derselben Pflanze gemeinschaftlich vorkommen, auf künstlichem Wege darstellen zu können. — Ich habe zu diesem Behuf eine grofse Reihe von Versuchen angestellt, ohne dafs es mir gelungen wäre, zu einem Resultat zu gelangen.

Ich habe mich hauptsächlich bemüht, krystallisirte Sylvin-

säure, Santonin, Asaron und krystallisirtes Elemiharz, aus resp. Terpentinöl, Wurmsamenöl, Asarumöl, Elemiöl darzustellen.

Ich setzte zuerst die Oele, in dünnen Schichten ausgebreitet, sechs Monate lang der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft aus, — übergofs andere Portionen mit gröfseren und geringeren Quantitäten Salpetersäure und wässeriger Chromsäure von verschiedener Concentration und stellte die Mischung sechs Monate lang an einen Ort, wo das Sonnenlicht den gröfsten Theil des Tages wirken konnte. Doch gelang es mir auf diese Weise nicht, einen der angeführten Körper darzustellen.

Die Materien, welche ich theils durch Abdestilliren mit Wasser, oder durch Behandlung mit Alkohol und Aether erhielt, waren nicht krystallisirbar und besafsen Eigenschaften, die von denen der genannten Körper in hohem Grade abwichen, weshalb ich auf eine weitere Untersuchung derselben nicht eingegangen bin, da eine solche nicht in dem Zweck meiner Arbeit lag.

Es läfst sich indessen wohl erwarten, dafs man Methoden finden wird, jene Körper aus den ätherischen Oelen darzustellen.

Man könnte, so lange diefs nicht gelungen, gegen die oben angeführten Gesetze den Einwand machen; es sey keineswegs erwiesen, dafs die Harze denjenigen Oelen, welche sich gemeinschaftlich mit ihnen in einer Pflanze vorfinden, ihren Ursprung verdanken und die bekannte Thatsache, dafs ätherische Oele an der Luft in Harze übergehen, berechtige nicht zu dieser Voraussetzung, da es denkbar wäre, dafs beide Körper, Oel und Harz, durch den Lebensprocefs gleichzeitig mit einander als Zersetzungsproduct irgend eines Hauptbestandtheils der Pflanzen secernirt werden und demnach eine ähnliche Zusammensetzung besitzen können.

Hiergegen läfst sich sagen, dafs, selbst wenn es nicht gelingen sollte, jene Körper künstlich darzustellen, dennoch mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, dafs

die angenommene Entstehungsweise die richtige sey, da sie sich bei einer so grofsen Anzahl von Körpern nach den einfachsten Gesetzen wiederholt und der Einwurf einer zufälligen Uebereinstimmung durch die grofse Anzahl von Analogien gänzlich beseitigt wird.

Auch zeigt die allmälige Abscheidung von krystallisirten Körpern aus den ätherischen Oelen, wenn letztere längere Zeit sich selbst überlassen bleiben, deutlich genug, dafs ganz ähnliche Processe nach der Trennung der ätherischen Oele von den Pflanzen vor sich gehen, indem die Stearoptene meist Hydrüre oder Oxyde der ätherischen Oele sind, und es wohl kaum zweifelhaft ist, dafs diese Körper zum Theil erst einer Metamorphose der Oele ihren Ursprung verdanken.

Es scheint, dafs die Stearoptene Zwischenstufen zwischen den Oelen und den Harzen darstellen, und dafs ihre Entstehungsweise in einigen Fällen (wie aus dem Gesetz V. hervorgeht) sogar mit der Entstehungsweise der Harze zusammenfällt.

Ueber die Milchsäure und ihre Salze;

von *H. Engelhardt* und *R. Maddrell.*

Dafs die Milchsäure in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich der des Muskelfleisches, vorkommt, hat Hr. Prof. v. Liebig durch seine neuesten Forschungen und Untersuchungen dargethan und so die Angaben von Berzelius bestätigt; dafs sie höchst wichtige Functionen im thierischen Organismus zu erfüllen hat, geht daraus zur Evidenz hervor.

Dieser Umstand, der uns eine gründliche, ausgedehnte Kenntnifs der Milchsäure, besonders ihrer Salze, sehr bedeutsam erscheinen liefs, verbunden mit einer Aufforderung des Hrn. Prof. v. Liebig, diesen Stoff zum Gegenstand einer speciellen Untersuchung zu wählen, waren die nächste Veranlassung zu vorliegender Arbeit, bei deren Ausführung wir uns stets des gütigen Raths und der Mitwirkung unseres hochverehrten Lehrers zu erfreuen hatten. Die Resultate der Untersuchung stimmen im Allgemeinen mit den Früheren überein, zeigen jedoch, namentlich in Bezug auf den Wassergehalt der Salze, einige Abweichungen; auch glauben wir unsere Mühe durch Auffindung mehrerer neuen und interessanten Verhältnisse auf's Schönste belohnt zu sehen.

Es schien uns vor Allem wünschenswerth und von hoher Wichtigkeit, eine characterische Reaction der Milchsäure zur Nachweisung geringer Quantitäten zu erhalten, da wir in Beziehung auf die von Pelouze*) angegebene ganz dasselbe gefunden haben, was Strecker**) hierüber publicirt hat. Wir müssen jedoch mit Bedauern gestehen, dafs es uns nicht gelungen, der Wissenschaft hierin einen Dienst zu leisten, und dafs man nur durch die Analyse eines Salzes sich über das Vorhandenseyn der Milchsäure Aufschlufs verschaffen kann.

Wir wählten zur Darstellung der Milchsäure die von Bensch***) angegebene Methode und erhielten aus 18 Pfund Rohrzucker etwa 21 Pfund milchsauren Kalk; die Theorie verlangt bei der Annahme, dafs aus dem Rohrzucker durch die Gährung nur Milchsäure hervorgehe, 31 Pfund. Wendet man statt braunen, weifsen Zucker an, so bekommt man bei der ersten

*) Diese Annal. Bd. LIII S. 124.

**) Ebendaselbst Bd. LXI S. 216.

***) Ebendaselbst Bd. LXI S. 174.

Krystallisation ein vollkommen weifses Product und ist so der unangenehmen und Verlust nach sich ziehenden Operation des mehrmaligen Auspressens, was eben keinen anderen Zweck hat, als den braunen Farbstoff zu entfernen, überhoben. Die aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde zur Syrupsconsistenz eingedampft, und in Aether, in welchem sie in jedem Verhältnifs löslich, aufgenommen, wo alle Verunreinigungen zurückblieben und durch Abdestilliren des Aethers, der sich zu wiederholten Malen verwenden läfst, vollkommen rein erhalten. Der geringe in Aether unlösliche Theil bestand aus milchsaurer Bitter- und Kalkerde, von welchen Basen man das kohlensaure Zinkoxyd, welches zur Sättigung der Milchsäure diente, nur schwierig befreien kann. Durch Umkrystallisiren das milchsaure Zinkoxyd absolut zu reinigen, gelang uns nicht, wenigstens vermochten wir die Bittererde nicht davon zu trennen, und es dürfte das Verhalten durch die nahe gleiche Löslichkeit und den allem Anschein nach Statt findenden Isomorphismus der beiden Salze eine Erklärung finden. Da, wie erwähnt, die Milchsäure stets, um sie rein zu erhalten, in Aether gelöst werden mufs, so kann man sich mit vielem Vortheil und Zeitersparnifs zur Reindarstellung derselben auch des, durch mehrmaliges Umkrystallisiren von aller stickstoffhaltigen Substanz, die ihm mit grofser Neigung folgt, befreiten Kalksalzes bedienen. Man löst zu diesem Zweck das Salz in so wenig als möglich Wasser, setzt eine zur Zersetzung genau berechnete Menge reiner Schwefelsäure hinzu und fällt den gebildeten Gyps durch Alkohol, filtrirt nach dem Erwärmen und vollständigem Absatz des Gypses und wäscht letztern mit verdünntem Alkohol aus. Hat man dafür Sorge getragen, dafs Schwefelsäure nicht im Ueberschufs angewandt wurde, sondern ein geringer Theil des Kalksalzes unzersetzt blieb, so läfst sich nach dem Eindampfen zum Syrup und Aufnahme in Aether, die Milchsäure ebenfalls absolut rein erhalten.

Bei zwei verschiedenen Productionen des Kalksalzes, bei welchen ganz auf dieselbe Weise, nur mit dem Unterschied, dafs eine Portion mehrere Tage länger der Einwirkung der Wärme ausgesetzt gewesen, verfahren worden war, bekamen wir in dieser letzteren eine ziemlich beträchtliche Menge Buttersäure, während die andere keine Spur enthielt; ein Argument, dafs die Milchsäurebildung der Buttersäurebildung stets vorangeht. Die Beobachtung Wackenroder's*), dafs bei der Darstellung der Milchsäure durch Anwendung eines fettfreien Ferments keine Buttersäure gebildet worden war, dürfte durch dieses Aufeinander- und nicht Nebeneinandergehen der beiden Säurebildungsprocesse eine befriedigendere Erklärung finden, als durch die Annahme, dafs das Fett die Entstehung der Buttersäure bedinge. Directe Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt, denn wendet man durch Sättigen des kohlensauren Kalks mit reiner Milchsäure erhaltenen milchsauren Kalk an und bedient sich des fettfreien Caseïns als Ferment, so tritt, führt man die übrigen zur Buttersäurebildung erforderlichen Bedingungen herbei, diese sehr bald ein. Ferner der Umstand, dafs der zweimal umkrystallisirte, also wohl fett-, aber noch nicht stickstofffreie, rohe, milchsaure Kalk zur Buttersäuregährung noch ausgezeichnet fähig ist, sollte wohl über diese Frage keinen Zweifel lassen. Es ist auffallend, welche geringe Menge stickstoffhaltiger Materie im milchsauren Kalk denselben noch gährungsfähig macht, und drängte sich uns die Vermuthung auf, dafs das vollkommen reine Kalksalz ohne Gährungsmittel sogar die Eigenschaft besitzen könne, in buttersauren Kalk überzugehen. Wir stellten in dieser Richtung einen Versuch an und exponirten das Salz sechs Wochen einer Temperatur von 30°, aber nicht eine Spur Buttersäure war nachzuweisen; es hatte sich unverändert erhalten. Zur Untersuchung der bei der

*) Arch. d. Pharm. Bd. XLVII 2. R. S. 259.

Buttersäuregährung auftretenden Gase, sowie zur Erledigung der Frage, ob vielleicht die Bildung der Buttersäure aus Milchsäure an den Zutritt der Luft geknüpft sey, wurde eine Portion des rohen Kalksalzes mit Caseïn versetzt und in einer Flasche, welche mit einem Ableitungsrohr versehen war, der Temperatur von 30° längere Zeit ausgesetzt. Die rasche Gasentwickelung ergab bald, dafs die Luft zur Bildung der Buttersäure nicht nöthig, doch war die Gährung in einem offenen Gefäfs mit derselben Quantität angestellt eher beendigt, als die in dem verschlossenen, so dafs also der Zutritt der Luft auf die Gährung beschleunigend einzuwirken scheint. Eine Untersuchung der Gase ergab, entsprechend der Theorie, das Verhältnifs von Kohlensäure und Wasserstoffgas circa wie 3 : 4.

Bei der Milchsäurebereitung aus Zucker soll neben derselben noch Mannit und ein gummiartiger Körper entstehen. Letzteren haben wir ebenfalls beobachtet, doch ersteren auf keine Weise nachzuweisen vermocht.

Dampft man die Mutterlauge bis zur Syrupdicke ein und behandelt sie mit gewöhnlichem kochendem Weingeist, so löst dieser einen grofsen Theil des Syrups auf und es scheiden sich beim Erkalten beträchtliche Quantitäten einer krystallinischen Masse aus. Sie enthält eine Kalkverbindung. In Wasser gelöst, durch kohlensaures Ammoniak gefällt und stark eingedampft, zeigt der erhaltene Syrup nicht den geringsten süfsen Geschmack; es war also kein Mannit vorhanden. Bei diesen Versuchen stiefsen wir auf eine eigenthümliche Kalkverbindung. Die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystallmassen, die, wie erwähnt, keinen Mannit enthielten, wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Weingeist gereinigt und zuletzt mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, worin sie sich leicht auflösen; ein Kriterium von milchsaurem Kalk, welcher darin beinahe unlöslich ist. Mit den aus der erkalteten Lösung erhaltenen

Krystallen wurde eine Verbrennung, Kalk- und Wasserbestimmung vorgenommen.

Das erhaltene Resultat führte zu der Formel:

$$CaO, C_{20} H_{14} O_{14} + 12 HO.$$

Die 12 Aeq. Wasser entweichen schon vollständig im Vacuum. Eine genauere Untersuchung wurde nicht vorgenommen, da sie uns zu weit von unserem Gegenstand entfernt haben würde.

Eigenschaften der Milchsäure.

Wir erhielten die Milchsäure stets als einen etwas bräunlich gefärbten Syrup, welche lichtbraune Farbe durch die zur Reindarstellung nothwendige Aufnahme in Aether und nachheriges Abdestilliren desselben dunkler wurde, ohne daß wir jedoch im Entferntesten eine sonstige Veränderung wahrgenommen hätten. Sie löst sich in jedem Verhältniß in Wasser, Alkohol und Aether, ertheilt diesen Flüssigkeiten einen rein sauren Geschmack und erhält sich vollkommen unverändert in ihren Auflösungen. Wir konnten sie durchaus nicht in fester Form erhalten, selbst bei einer Temperatur von — 20 bis 24° gelang uns dieß nicht.

Milchsaure Salze.

Allgemeine Eigenschaften. — Sie zeichnen sich alle durch ihre absolute Unlöslichkeit in Aether und die meisten durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol aus. Auch von kochendem Alkohol werden nur wenige leicht und in großer Menge aufgelöst, aber das kochende Wasser besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade.

Bei 100° verlieren sie, mit Ausnahme des Nickelsalzes, welches sein drittes Aeq. Wasser erst bei 130° abgiebt, ihr Krystallwasser und können die meisten eine Temperatur von 150 — 170°, ja einige, wie das Zinksalz, eine von 210°, ohne zersetzt zu werden, ertragen. Wir fanden die Salze, welche

wir krystallisirt erhalten konnten, sämmtlich luftbeständig, mehrere sogar, wie das Zink-, Eisen- und Kobaltsalz, bleiben selbst über Schwefelsäure constant, doch alle geben Krystallwasser im luftleeren Raum ab. Die Lösungen effloresciren sehr stark. Die Mehrzahl der Salze krystallisirt leicht, aber nur von wenigen, wie dem Kupfer- und Mangansalz, glückte es uns, wohlausgebildete, bestimmbare Krystalle zu erhalten; die aller übrigen sind unter die grofse Kategorie der Nadeln zu zählen.

Bei der Berechnung der Analysen wurden die Aequivalentgewichte H = 1; C = 6 und O = 8 zu Grunde gelegt.

Milchsaures Silberoxyd. — Dieses Salz wird gebildet, wenn man AgO, CO_2 mit Milchsäure kocht. Die Flüssigkeit reagirt, wenn AgO, CO_2 im Ueberschufs angewendet wurde, vollkommen neutral und das Salz krystallisirt, hat man nicht sehr verdünnte Lösungen, in seidenglänzenden, gewöhnlich warzenförmig gruppirter Nädelchen heraus, welche sich am Licht, namentlich bei erhöhter Temperatur, bald schwärzen. Es ist in warmem Alkohol leicht löslich, in kaltem beinahe ganz unlöslich und die alkoholische Lösung erstarrt defshalb beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma. Wird die alkoholische, sowie auch die wässerige Lösung längere Zeit gekocht, so nimmt sie eine blaue Farbe an, und es scheiden sich nach und nach braune Flocken aus. Auch wenn die erkaltete alkoholische Lösung mit Aether versetzt wird, tritt diese Erscheinung, nur noch in ausgeprägterem Grade, ein und durch den Aether wird das Silbersalz vollkommen gefällt.

Das milchsaure Silberoxyd einer Temperatur von 80° ausgesetzt, erleidet keine Zersetzung, auf 100° erhitzt schmilzt es und die Zersetzung giebt sich durch Annahme einer schwarzen Farbe und Gasentwickelung zu erkennen. Das Salz, welches zur Analyse diente, wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol präcipitirt und der

Alkohol durch Aether entfernt. Das so erhaltene Salz bei 80° getrocknet lieferte folgende Resultate :

I. 0,8269 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1887 HO und 0,548 CO_2.

Bei einer Silberoxydbestimmung durch Glühen vorgenommen gaben 0,4905 Grm. Substanz 0,262 Ag = 0,2814 AgO.

II. Eine andere Portion bis das Gewicht constant blieb dem luftleeren Raum ausgesetzt, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,6315 Grm. Substanz 0,1590 HO und 0,4205 CO_2.

0,846 Grm. Substanz 0,4585 Ag = 0,492 AgO.

In Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	berechnet nach C, H, O, AgO
H	2,53	2,85	2,54
C	18,07	18,05	18,27
AgO	58,56	58,16	58,88
O	20,84	20,94	20,31
	100,00	100,00	100,00.

Man ersieht aus der Analyse II, dafs nicht alles Wasser im luftleeren Raum entfernt werden kann.

Wasserbestimmung.

I. Lufttrockenes Salz bis 80° erhitzt; es verloren 0,300 Grm. Substanz 0,0235 HO.

II. 0,915 Grm. Substanz 0,081 HO.

Diefs beträgt in 100 Theilen :

I.	II.
7,83	8,85

gleich 2 Aequivalente, welche 8,37 Grm. verlangte. Zur Bestätigung des Wassergehaltes möge noch folgende Silberbestimmung dienen :

0,4245 Grm. lufttrockener Substanz gaben beim Glühen 0,212 Ag = 0,2277 AgO = 53,64 pC.

Die Formel verlangt 53,99.

Das lufttrockene Salz hat demnach die Formel:

$$AgO, C_6 H_5 O_5 + 2 HO.$$

Das bei 80° und im luftleeren Raum behandelte:

$$Ag O, C_6 H_5 O_5.$$

Milchsaures Kupferoxyd. — Man kann es erhalten durch Behandeln des schwefelsauren Kupferoxyds mit milchsaurem Baryt oder durch Kochen des kohlensauren Kupferoxyds mit Milchsäure. Wählt man letztere Methode und wendet kohlensaures Kupferoxyd im Ueberschufs an, so bekommt man gewöhnlich neben dem neutralen, die weiter unten zu besprechenden basischen Salze, von welchen man es jedoch leicht durch Umkrystalliren oder Zusatz von etwas Milchsäure trennen kann.

In beiden Fällen erhält man aber aus der wässerigen Lösung ein in grofsen, wohlausgebildeten Krystallen anschiefsendes Salz, welches jedoch alle Nüancen von blau und grün durchlaufen kann. Das grüne Salz kann durch Umkrystallisiren nicht in die blaue Modification übergeführt werden. Wir erhielten das mehr grüne Salz vorzugsweise nach der erstern Methode. Der Güte des Hrn. Dr. Ettling haben wir eine Krystallbestimmung dieses Salzes zu verdanken. Sie ist durch folgendes Schema ausgedrückt:

Das System ist zwei- und eingliedrig.

perlmutterglänzend

$(\infty \breve{P} \infty) = \infty a : b : \infty c$ 2. Seitenfläche

glasglänzend

$\infty P = a : b : \infty c$ verticales Prisma,

$+\overline{P} \infty = a : \infty b : c$ vordere Hälfte des 2. Querprismas,

$-\overline{P} \infty$ drusig = hintere Hälfte des 2. Querprismas,

$-P = a : b : c$ hinteres schiefes Prisma (halbes Octaëder).

$(\infty P \infty) \| \infty P = 121° 19'$

$\infty P = 117° 22'$.

Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig-prismatisch und sie zeigen viel Analogie mit denen des Gypses. Versetzt man die wässerige Lösung mit nur wenig Alkohol, so bekommt man ein Salz, welches in dem Ansehen von dem aus Wasser krystallisirten so verschieden ist, dafs man ein anderes Salz vor sich zu haben glaubt, obgleich, wie die Analyse zeigen wird, in der Zusammensetzung nicht die mindeste Differenz obwaltet. Es zeigt nämlich unter andern stets eine viel hellere, beinahe himmelblaue Farbe und einen atlasartigen Glanz. Das Kupfersalz löst sich in 6 Thl. kaltem und 2,2 Thl. kochendem Wasser, in 115 Thl. kaltem und 26 Thl. kochendem Alkohol. Die Lösung reagirt sehr stark sauer. Es kann bis 160° erhitzt werden, ohne dafs eine Zersetzung vorgeht, sie beginnt erst bei 210°, bei welcher Temperatur es sich entzündet und verglimmt.

I. 0,653 Grm. des bei 100° getrockneten blauen Salzes lieferten 0,0266 HO und 0,193 CO_2.

Kupferoxydbestimmung durch Glühen und Behandeln mit Salpetersäure angestellt. 0,5285 Grm. Substanz ergaben 0,1705 CuO.

II. 0,4842 Grm. grünes Salz gaben 0,183 HO und 0,5275 CO_2. 0,666 Grm. Substanz gab 0,215 CuO.

In 100 Theilen sind enthalten :

	I.	II.	berechnet nach $C_8 H_8 O_8$, CuO
H	4,07	4,22	4,14
C	29,56	29,71	28,82
CuO	32,26	32,28	32,91
O	34,11	33,79	33,13
	100,00	100,00	100,00.

Wasserbestimmungen. — Schon über Schwefelsäure kann man das Kupfersalz sehr leicht von seinem ganzen Krystallwassergehalt befreien, bei 100° verliert es ihn aufserordentlich rasch.

I. 1,879 Grm. blaues Salz bis 100° erhitzt gaben 0,244 Wasser ab.

II. 1,964 Grm. grünes Salz 0,2535.

III. 0,3965 aus einer wässerigen, mit wenig Alkohol vermischten Lösung krystallisirtes Salz 0,0535.

In Procenten ausgedrückt :

I.	II.	III.
12,98	12,91	13,49,

welcher Wassergehalt 2 Aequivalenten entspricht, welche beanspruchen : 12,98.

Das lufttrockene Salz hat demnach die Formel :

$$CuO, C_6 H_5 O_5 + 2 HO.$$

Basisches Kupferoxydsalz. — Es bildet sich, wie erwähnt, durch Kochen des kohlensauren Kupferoxyds mit Milchsäure und scheidet sich bald nach dem Erkalten, als hellblaues Salz ab. Es ist sowohl in kaltem, als kochendem Wasser äufserst schwer löslich und man kann es defshalb leicht von dem neutralen Salz befreien. Uebrigens hat uns die Analyse des zu verschiedenen Malen erhaltenen Salzes an die Hand gegeben, dafs wir verschiedene basische Salze voraus hatten und eine genauere Betrachtung zeigte auch, dafs die Masse nicht homogen sey, sondern dafs in dem hellen, breiigen Niederschlag dunklere, gröfsere und kleinere, compacte körnige Massen eines anderen Salzes zerstreut lagen. Durch Schlämmen wurden beide zu trennen versucht. Der specifisch schwerere körnige Theil ergab nachdem bei 100° behandelt :

0,3610 Grm. Substanz 0,0965 HO und 0,2965 CO_2.

0,2175 Grm. Substanz 0,1085 CuO.

Entspricht in Procenten :

		Die Formel 2 CuO, $C_6 H_5 O_5$ verlangt :
H	2,96	3,12
C	22,44	22,43
CuO	49,89	49,52
O	24,71	24,93
	100,00	100,00.

Man sieht also, dafs man dieses Salz von dem andern vollständig trennen kann, nicht aber auch umgekehrt, wie nachfolgende Analysen, die mit dem Product verschiedener Operationen vorgenommen wurden, zeigen werden.

Beide Salze verlieren schon über Schwefelsäure Wasser.

I. 0,2935 Grm. lufttrockne Substanz auf 100° erhitzt ergab einen Verlust von 0,041.

0,248 Grm. dieses bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,112 CuO.

II. 0,375 Grm. Substanz gaben 0,058 Wasser.

0,315 Grm. lieferten 0,144 CuO.

In Procenten :

	I.	II.
HO	13,97	15,47
CuO	45,16	45,71.

Dafs wir es also mit einem Gemenge zweier Salze zu thun hatten, beweist sowohl das verschiedene Resultat der beiden Analysen, als auch die Abweichung von einfachen atomistischen Verhältnissen.

Milchsaures Cadmiumoxyd. — Kann sehr leicht erhalten werden, wenn man kohlensaures Cadmiumoxyd in Milchsäure auflöst. Es krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln und ist in 10 Theilen kaltem und 8 Theilen kochendem Wasser löslich, aber unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol. Die Lösung reagirt vollkommen neutral.

Eine gesättigte Auflösung dieses Salzes in kochendem Wasser krystallisirt nicht beim Erkalten und um Krystalle zu erhalten mufs man so weit abdampfen, bis sich eine Haut auf der Oberfläche bildet. Das so erhaltene Salz ist wasserfrei, denn ein lufttrockener Zustand auf 100° erhitzt verlor es nur 0,277 pC. Wasser, was wohl als hygroscopisches zu betrachten ist.

I. 0,644 Grm. bei 100° getrockneten Salzes lieferte bei Verbrennung 0,2005 HO und 0,5855 CO_2.

Die Cadmiumbestimmung wurde mit kohlensaurem Kali auf nassem Wege vorgenommen.

0,842 Grm. Substanz gaben 0,3695 Cadmiumoxyd.

II. 0,556 Grm. Substanz gaben 0,172 HO und 0,502 CO_2.

In 100 Theilen wurde gefunden:

	I.	II.	berechnet nach $C_6H_5O_5$, CdO
H	3,45	3,42	3,45
C	24,79	24,64	24,86
CdO	43,88	„	44,07
O	27,88	„	27,62
	100,00		100,00.

Milchsaures Quecksilberoxydul. — Man erhält es mit Leichtigkeit beim Zusammenmischen einer warmen, höchst concentrirten Auflösung von milchsaurem Natron und einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Wir haben das Verhältnifs von 2 Volumen Quecksilbersalz auf 1 Volum milchsaures Natron für das beste erkannt. Das Gemisch ist anfänglich farblos, wird aber bald darauf schön rosen- oder carminroth und setzt sich zu gleicher Zeit etwas metallisches Quecksilber ab. Man filtrirt. Nach 24 Stunden haben sich wundervolle, rosettenartig gebildete Gruppen von dem Salz abgeschieden, welche die Farbe der Lösung besitzen. Dieses Salz dürfte überhaupt wohl mit zu den schönsten gerechnet werden, welche die Chemie aufzuweisen hat. Ob die herrliche Farbe characteristisch für diese Verbindung, oder mehr zufällig ist, darüber haben wir keinen Aufschlufs. Die rothe Färbung stellt sich auch beim Vermischen der kalten Lösungen der beiden Salze, doch dann erst nach längerer Zeit, dar.

Es ist schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser. Beim Kochen zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und Oxydsalz.

In kaltem Alkohol ist es un-, im kochendem schwerlöslich und wird durch letzteren unter Abscheidung eines weifsen schweren Pulvers zersetzt. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Analyse.

I. 0,485 Grm. lufttrocknen Salzes lieferten 0,225 CO_2.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da trotz aller Vorsichtsmafsregeln und Vorkehrungen immer Quecksilber im Chlorcalciumrohr vorhanden war.

Die Quecksilberoxydulbestimmung wurde auf die bekannte Weise durch Glühen mit Natronkalk und unter genauer Beobachtung der in Fresenius analytischer Chemie angegebenen Specialitäten vorgenommen.

0,8858 Grm. Substanz gaben 0,5745 Hg = 0,5974 Hg_2O.

Wasserbestimmung : Bei 100° wird das Salz dunkel gefärbt, doch nicht zersetzt, wie die aus der Verbrennung des lufttrockenen Salzes erhaltenen Resultate zeigen.

0,496 Grm. Substanz auf 100° erhitzt erlitten einen Verlust von 0,028 Wasser.

II. 0,517 Grm. Substanz verbrannt lieferte 0,2335 CO_2.

100 Theile des lufttrockenen Salzes enthalten demnach :

	I.	II.	berechnet nach Hg_2 O, C_6 H_5 O_5 + 2 HO
H	»	»	1,62
C	12,65	12,321	11,72
Hg_2 O	67,44	»	67,78
2 HO	5,64	»	5,86.

Basisch milchsaures Quecksilberoxydsalz. — Wurde erhalten durch Kochen von HgO mit verdünnter Milchsäure bis die Auflösung gesättigt war. Um Krystalle zu erhalten, wurde die Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Es krystallisirten Salze heraus, wovon das eine gelb und im Wasser unlöslich, das

andere farblos und leicht löslich war. Man behandelt die krystallisirte Masse mit kochendem Wasser, wo sich das farblose Salz leicht löst, das andere als ein hellgelbes Pulver zurückbleibt. Das letztere war jedoch nur in so geringer Menge vorhanden, dafs es keiner Untersuchung unterworfen werden konnte. Das andere Salz krystallisirt in stark glänzenden freien Prismen, die gewöhnlich concentrisch gruppirt sind und zeichnet sich vor allen übrigen durch seine grofse Neigung zu effloresciren aus. Es ist sehr leicht löslich in kaltem und kochendem Wasser, schwer löslich in kochendem und kaltem Weingeist und wird nicht beim Kochen zersetzt.

Die Lösungen reagiren stark sauer.

Analyse. Das Salz ist wasserfrei, denn bis 100° erhitzt nahm es nicht um 1 Milligramm an Gewicht ab.

I. 1,315 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei Verbrennung 0,5975 CO_2.

Die Quecksilberoxydbestimmung wurde auf die bei Oxydulsalz angegebene Weise vorgenommen und aus 1,2422 Grm. Substanz 0,84 Quecksilber = 0,9071 Quecksilberoxyd erhalten.

II. 0,773 Grm. Substanz gaben 0,351 CO_2.

Die gefundenen Verhältnisse führen zu der Formel:

2 HgO, C_6 H_8 O_8, welche in 100 Theilen verlangt:

		gefunden	
		I.	II.
H	1,68	»	»
C	12,11	12,39	12,42
2 HgO	72,75	73,02	»
O	13,46	»	»
	100,00.		

Basisch-milchsaures Zinnoxydul. — Kann erhalten werden, wenn man eine saure Auflösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron mischt. Es setzt sich als ein weifses krystallinisches Pulver ab. Durch Auswaschen mit Wasser wird es

vollkommen gereinigt. Behandelt man das Pulver mit kaltem Wasser, so löst sich keine Spur darin auf, mit kochendem Wasser zeigt die Flüssigkeit eine stark saure Reaction und hat sich ein Minimum aufgelöst, so dafs Schwefelwasserstoff eine braune Färbung bewirkt. In kaltem und kochendem Alkohol ist das Salz absolut unlöslich.

Salzsäure löst es leicht aber Essigsäure erst nach längerem Kochen.

Es ist wasserfrei, denn im lufttrockenen Zustand bis 100° erhitzt erlitt es nur einen Verlust von 0,77 pC., was nicht 1 Aequivalent ausmacht.

I. Eine Verbrennung des bei 100° behandelten Salzes lieferte von 0,8115 Grm. Substanz 0,143 Wasser und 0,5045 Kohlensäure.

Die Zinnoxydulbestimmung wurde durch Verglimmen des Salzes und Behandeln mit Salpetersäure vorgenommen.

0,6205 Grm. Substanz gaben 0,44 Zinnoxyd = 0,393 Zinnoxydul.

II. 0,868 Grm. Substanz gaben 0,549 Kohlensäure.

Die Resultate ergaben die Formel (Sn = 58,93):

$$2\,Sn\,O,\,C_6\,H_5\,O_5,$$

welche in 100 Theilen verlangt:

		gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	16,75	16,95	17,17
Wasserstoff	2,33	1,96	»
Zinnoxydul	62,30	63,34	»
Sauerstoff	18,62	17,75	»
	100,00	100,00.	

Der Kohlenstoff und Zinnoxydulgehalt ist höchst wahrscheinlich wegen einer geringen Zersetzung des Salzes bei 100°, zu hoch ausgefallen.

Milchsaures Zinnoxyd. — Versetzt man Zinnchlorid mit milchsaurem Natron, so erhält man weder einen Niederschlag, noch beim Abdampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle.

Milchsaures Bleioxyd. — Es gelang uns auf keine Weise, eine krystallisirte oder mit bestimmten Eigenschaften begabte Verbindung von Bleioxyd mit Milchsäure zu erhalten. Kocht man kohlensaures Bleioxyd mit Milchsäure, so bekommt man eine neutral reagirende Flüssigkeit, die an der Luft ein Häutchen, aus kohlensaurem Bleioxyd bestehend, absetzt und alsdann schwach sauer reagirt. Die Flüssigkeit trocknet über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein, welche in gewöhnlichem, namentlich warmem Alkohol leicht löslich ist und sich durchaus nicht daraus krystallisirt erhalten läfst. Wendet man absoluten Alkohol an, so löst sich in der Kälte gar nichts, beim Kochen eine geringe Menge auf, die sich beim Erkalten vollständig als eine weifse, unkrystallinische, zähe, fadige, Eiweifsgerinsel sehr ähnlich sehende Masse ausscheidet. Aether löst von dem Syrup keine Spur auf. Wir versuchten eine basische Verbindung durch Behandeln des neutralen Bleisalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd darzustellen, doch erhielten wir weder einen Niederschlag, noch Krystalle.

Milchsaures Uranoxyd. — Uranoxyd, erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Uranoxyd und Auslaugen mit kochendem Wasser, löste sich leicht in Milchsäure. Nachdem die Lösung bis zum Syrup eingedampft, so dafs sich Krystallrinden auf den Wandungen des Gefäfses abzusetzen anfangen, scheidet sich beim Erkalten das Salz in hellgelben Krusten ab, welche sich in grofser Menge, in kaltem und kochendem Wasser lösen. Die Lösungen reagiren stark sauer und müssen, wie erwähnt, zur Syrupconsistenz gebracht werden, ehe das Salz sich in Krystallkrusten abscheidet. Die Auflösungen werden durch Sonnenstrahlen zersetzt, die gelbe Farbe verwandelt sich zuerst in eine grüne und nachher schlägt sich ein

braunes, keine Milchsäure enthaltendes Uranoxyd nieder. Von kaltem und kochendem Weingeist wird nur eine Spur des Salzes aufgenommen.

Analyse. Verbrennung.— Es wurde bei 100° getrocknetes Salz genommen. 0,8525 Grm. Substanz lieferten 0,1745 Wasser und 0,4965 Kohlensäure.

Zur Uranbestimmung liefsen wir das Salz verglimmen und reducirten das entstandene variabel zusammengesetzte Oxyd in Wasserstoffgas.

1,2215 Grm. Substanz gaben 0,7318 Uranoxydul = 0,7752 Uranoxyd.

Es ergiebt sich aus den gefundenen Resultaten die Formel U = 59,5 :

$$U_2\ O_2,\ C_6\ H_5\ O_5,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden
Wasserstoff	2,22	2,27
Kohlenstoff	16,01	15,89
Uranoxyd	63,98	63,46
Sauerstoff	17,79	18,37
	100,00	100,00.

Wasserbestimmung : Lufttrocken bis auf 100° erhitzt, verloren 1,239 Grm. Substanz 0,0175 Wasser = 1,41 pC., welche Menge keinem atomistischen Verhältnifs entspricht und als mechanisch beigemengtes Wasser angesehen werden mufs.

Milchsaures Antimonoxyd. — Antimonoxyd ist für sich kaum löslich in Milchsäure, aber wenn es mit saurem, milchsaurem Kali einige Zeit gekocht wird, so löst sich eine beträchtliche Quantität auf. Es liefsen sich jedoch keine Krystalle erhalten.

Milchsaures Eisenoxyd. — Ist nicht krystallisirbar. Die wässerige und alkoholische Lösung trocknen zu gelben amorphon Massen ein.

Milchsaures Chromoxyd. — Chromoxydhydrat löst sich sehr leicht in Milchsäure, giet jedoch keine Krystalle, weder wenn die wässerige Lösung stark eingedampft wird, noch wenn man den so erhaltenen Syrup mit absolutem Alkohol und Aether behandelt.

Milchsaure Thonerde. — Das Thonerdehydrat ist fast unlöslich in Milchsäure. Zersetzt man die schwefelsaure Thonerde durch milchsauren Baryt, so bekommt man zwar eine sehr viel Thonerde enthaltende Lösung, aus der sich aber auf keine Weise Krystalle erhalten lassen.

Milchsaures Eisenoxydul. — Man erhält es, wenn man nach Pagenstecher milchsaures Ammoniumoxyd mit Eisenchlorür vermischt und Weingeist zusetzt. Nach 24 Stunden hat sich das milchsaure Eisenoxydul krystallisirt ausgeschieden. Durch Abwaschen der Krystallmassen mit Weingeist und Umkrystallisiren und durch Kochen mit von Luft befreitem Wasser erhält man es absolut rein. Auch kann man es sehr leicht durch Zersetzung des Eisenvitriols mittelst milchsauren Baryts erhalten. Da der schwefelsaure Baryt erst nachdem er sich abgesetzt hat, was einige Zeit dauert und auch nur bei Erwärmen der Flüssigkeit vollständig geschieht, abfiltrirt werden kann, so ist man genöthigt, um die Oxydation des Eisenoxyduls möglichst zu vermeiden, die Zersetzung in einem Kolben und zwar kochend vorzunehmen. Zu dem Filtrat wird Weingeist gesetzt, wo sich das Salz abscheidet und wenn man den in Weingeist so leicht löslichen milchsauren Baryt im Ueberschufs verwandte, durch blofses Abwaschen mit demselben rein erhalten werden kann. Diese Methode verdient wohl insofern einen Vorzug, da man ein bestimmtes Mafs in Händen hat, was bei der von Pagenstecher angegebenen nicht der Fall ist, da von den beiden Salzen, aus deren Umsetzung es gebildet werden soll, das milchsaure Ammoniumoxyd sich nicht in fester Form erhalten, also auch keine entsprechende äquivalente Menge anwenden läfst.

Aus reinem Wasser krystallisirt das Salz in ziemlich grofsen, hellgelben Nadeln aus mit Weingeist vermischtem setzt es sich in feinen, weifsen, nach dem Trocknen dicht verfilzten, seidenglänzenden Nädelchen ab. Es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Die Lösungen reagiren stark sauer, färben sich an der Luft bald dunkelbraun, ohne jedoch ein basisches Eisenoxydsalz abzusetzen. Das trockene Salz ist vollkommen luftbeständig und das Gewicht bleibt auch über Schwefelsäure vollkommen constant. Bei einer Temperatur von 50—60° fängt es an unter gleichzeitigem Verlust von Wasser braun gefärbt zu werden. Erhält man es bei dieser Temperatur längere Zeit, so wird es zuletzt beinahe schwarz, löst sich alsdann mit Leichtigkeit im Wasser und vermag nur noch wenig Silber aus dem salpetersauren Salz zu reduciren; alles Zeichen, dafs eine Oxydation Statt gefunden hat. Steigert man die Temperatur des längere Zeit bei 60° behandelten, also beinahe ganz in milchsaures Eisenoxyd verwandelten Salzes, auf 120°, so giebt sich die Zersetzung der Milchsäure durch einen empyreumatischen Geruch zu erkennen. Im Vacuum giebt das milchsaure Eisenoxydul seinen ganzen Wassergehalt ab.

Analyse : 0,499 Grm. bei 100° im Strom von Wasserstoffgas getrocknetes Salz gaben bei Verbrennung 0,1925 Wasser und 0,558 Kohlensäure.

Eisenoxydbestimmung : 0,483 Grm. lieferten nach dem Glühen und Behandeln mit Salpetersäure 0,1635 Eisenoxyd und 0,1471 Eisenoxydul.

Es ergiebt sich hieraus folgende Formel (Fe = 28) :

$$FeO, C_6 H_5 O_5,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden
Wasserstoff	4,27	4,29
Kohlenstoff	30,77	30,46
Eisenoxydul	30,77	30,45
Sauerstoff	34,19	34,80
	100,00	100,00.

Wasserbestimmung : 1,521 Grm. lufttrockene Substanz verloren im Strom von Wasserstoffgas auf 100° erhitzt 0,290 Wasser = 19,13 pC., was 3 Aequivalenten entspricht, welche 18,75 pC. verlangen.

Das lufttrockene Salz hat also die Zusammensetzung :

$$FeO, C_6 H_5 O_5 + 3 HO.$$

Milchsaures Zinkoxyd. Dargestellt durch Kochen des kohlensauren Zinkoxyds mit Milchsäure.—Beim Erkalten scheidet es sich, wenn die Lösung concentrirt in krystallinischen Krusten, wenn verdünnter, in feinen spiefsigen, doch stets eng zusammenhängenden Krystallen ab. Es löst sich in 58 Theilen kaltem und 6 Theilen kochendem Wasser, ist beinahe unlöslich in kochendem und kaltem Alkohol und die Lösungen reagiren sauer. Es verliert über Schwefelsäure kein Wasser, kann aber im Vacuum ganz davon befreit werden.

Analyse : Es wurde bei 100° getrocknetes Salz angewendet.

I. 0,610 Grm. lieferten verbrannt 0,2255 Wasser und 0,6615 Kohlensäure.

II. 0,450 Grm. 0,1645 Wasser und 0,487 Kohlensäure.

Zinkoxydbestimmung vermittelst kohlensaurem Natron. 0,961 Grm. Substanz gaben 0,3285 Zinkoxyd.

Die Resultate ergeben die Formel (Zn = 32,528) :

$$Zn O, C_6 H_5 O_5,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,11	4,10	4,06
Kohlenstoff	29,62	29,57	29,52
Zinkoxyd	33,35	»	33,48
Sauerstoff	32,92	»	32,94
	100,00		100,00.

Wasserbestimmung.

I. 4,9685 Grm. lufttrockenes Salz verloren bis 100° erhitzt 0,904 Wasser.

II. 3,589 Grm. 0,655.

III. 1,924 Grm. vierzehn Tage im luftleeren Raume zeigten einen Verlust von 0,347 = 18,035 pC., bis 100° erhitzt noch eine Abnahme von 0,0035 = 0,182 pC., in Summa 18,217 pC.

In 100 Theilen sind enthalten :

I.	II.	III.
18,19	18,25	18,22,

welcher Gehalt 3 Aequivalenten gleichkommt, welche 18,18 pC. erfordern.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes ist demnach ausgedrückt durch die Formel :

$$ZnO, C_6 H_5 O_5 + 3 HO.$$

Das Zinksalz läfst sich bis auf 210° erhitzen, wobei es nur eine höchst unbedeutende Zersetzung erleidet, wie folgende Angaben zeigen werden :

4,0645 Grm. bei 100° getrocknetes, also wasserfreies Salz bis 120° erhitzt verloren 0,0025 = 0,061 pC., von da bis 160° noch 0,005 = 0,123 pC., bis 210° constant, also in Summa 0,184 pC.

Milchsaures Nickeloxydul. — Kohlensaures Nickeloxydul mit Milchsäure gekocht, oder schwefelsaures Nickeloxydul durch milchsauren Baryt zersetzt, liefern apfelgrüne, waren die Lösungen

verdünnt, zu büschelförmigen Gruppen vereinigte, vollkommen gleich zusammengesetzte Nädelchen; läfst man aus concentrirten Lösungen krystallisiren, so scheidet sich das Salz in krystallinischen Krusten ab. Es ist beinahe unlöslich in kaltem, oder ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol und wird defshalb aus der wässerigen Lösung das Salz in Gestalt eines Breies, der bald krystallinisch wird, durch Alkohol niedergeschlagen. Die Lösungen reagiren nur sehr schwach sauer.

Das Nickelsalz ist vollkommen luftbeständig, verliert aber schon über Schwefelsäure eine beträchtliche Quantität Wasser. Es enthält davon 3 Aequivalente, von welchen zwei bei 100°, das dritte erst bei 130° entweicht.

Analyse : Zur Verbrennung wurden 0,520 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verwendet. Sie lieferten 0,224 Wasser und 0,5255 Kohlensäure.

Nickeloxydulbestimmung : 0,352 Grm. bei 134° behandeltes, also wasserfreies, entsprechend 0,3787 Grm. bei 100° getrocknetem Salz, ergaben nach dem Glühen und Oxydation mit Salpetersäure 0,1105 Nickeloxydul.

Die gefundenen Resultate erhalten mit Zugrundlegung von Ni = 29,622 durch die Formel :

$$NiO, C_6 H_5 O_5 + HO$$

einen Ausdruck. Sie verlangt :

		gefunden
Wasserstoff	4,70	4,79
Kohlenstoff	28,21	27,56
Nickeloxydul	29,48	29,18
Sauerstoff	37,61	38,47
	100,00	100,00.

Der Kohlenstoffgehalt ist defshalb zu niedrig ausgefallen, weil, wie sich später bei der Wasserbestimmung ergeben wird, bei

100° die 2 Aequivalente noch nicht ganz vollständig entwichen waren.

Wasserbestimmung.

I. 1,395 Grm. lufttrockener Substanz verloren bis 100° erhitzt 0,1555 Wasser, 0,706 Grm. weiter auf 130°, abermals 0,0565 Wasser.

II. 0,655 Grm. bis 100°, 0,073 auf 130° noch 0,0485 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen für das bis 100° erhitzte Salz:

I. II.
11,15 11,15,

welcher Gehalt 2 Aequivalente beträgt, welche verlangen:

12,36.

Für das bis 130° erhitzte Salz:

I. II.
18,24 18,55,

was 3 Aequivalente ausmacht, welche erfordern 18,54.

Das einer Temperatur von 130° ausgesetzt gewesene Salz hat demnach die Formel:

$$NiO, C_6 H_5 O_5;$$

das einer Temperatur von 100° ausgesetzt gewesene

$$NiO, C_6 H_5 O_5 + HO;$$

das lufttrockene Salz

$$NiO, C_6 H_5 O_5 + 3 HO.$$

Milchsaures Kobaltoxydul. — Wird erhalten durch Kochen des Kobaltoxydhydrats mit Milchsäure. Es stellt ein pfirsichblüthrothes, ganz den Typus des Nickelsalzes besitzendes Salz dar. In den Löslichkeitsverhältnissen und dem Verhalten der wässerigen Lösung zu Weingeist copirt es ebenfalls vollkommen das milchsaure Nickeloxydul, auch reagirt es wie dieses nur sehr schwach sauer. Es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber im Vacuum.

Analyse: Es wurde bei 100° getrocknetes Salz angewendet.

I. *Verbrennung* : 0,4480 Grm. Substanz bildeten 0,1730 Wasser und 0,4975 Kohlensäure.

Kobaltoxydulbestimmung : Durch gelindes Glühen des Salzes wurde die Verbindung $Co_3 O_4$ dargestellt und hieraus das Oxydul berechnet.

0,778 Grm. Substanz ergaben 0,2625 $Co_3 O_4$.

II. 0,438 Grm. Substanz ergaben 0,1535 Wasser und 0,486 Kohlensäure.

Aus dem erhaltenen Resultat geht die Formel hervor :

$$CoO, C_8 H_5 O_5,$$

welche verlangt (Co = 29,568),

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,22	4,46	3,89
Kohlenstoff	30,36	30,36	30,26
Kobaltoxydul	31,63	31,49	»
Sauerstoff	33,74	33,69	»
	100,00	100,00.	

Wasserbestimmung.

I. 1,4185 Grm. lufttrocknes Salz bis auf 100° erhitzt verloren 0,264 Grm. Wasser.

II. 0,3865 Grm. 0,072.

III. 0,9655 Grm. 0,1835.

In 100 Theilen sind demnach enthalten :

I.	II.	III.
18,61	18,16	19,00

gleich 3 Aequivalenten, welche erfordern 18,55.

Das lufttrockene Salz hat folglich die Zusammensetzung :

$$CoO, C_6 H_5 O_5 + 3 HO.$$

Milchsaures Mangonoxydul. — Wir erhielten es theils in farblosen, theils in schwach amethystfarbigen, stark glänzenden Krystallkrusten, durch Kochen des kohlensauren Mangonoxyduls mit Milchsäure. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in ko-

chendem Wasser, unlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol. Wird die wässerige Lösung mit Weingeist versetzt, so scheidet sich ein in den physikalischen Eigenschaften von dem reinen Wasser krystallisirten sehr abweichendes Salz ab, was jedoch, wie die Analyse zeigen wird, in der Zusammensetzung mit diesem vollkommen identisch ist. Die Lösungen reagiren ganz neutral und man kann aus der wässerigen durch freiwilliges Verdunsten grofse, schöne, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Herr Dr. Ettling hatte die Güte, eine krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen und er fand sie dem zwei- und eingliedrigen System angehörig. Wie beim Kupfersalz, so zeigen auch hier die verschiedenen Flächen verschiedene Arten des Glanzes.

So ist ($\infty \breve{P} \infty$) perlmutterglänzend
$\infty \overline{P} \infty$ glasglänzend und
$+ \overline{P} \infty$, $- \overline{P} \infty$ sind drusig.

Die Krystalle besitzen einen dicken Habitus in der Richtung von $\infty \breve{P} \infty$ und zeigen überhaupt eine grofse Aehnlichkeit mit denen des Zuckers.

Das Salz ist vollkommen luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Wasser, nämlich an 9 pC. Es fiel uns auf, dafs zwei verschiedene Portionen, die über Schwefelsäure, bis sie constant waren, gestanden, beinahe gleich viel an Gewicht verloren hatten, nämlich die eine 9,67, die andere 9,65 pC., obgleich dieser Verlust keinem Atomverhältnifs entspricht. Im luftleeren Raum scheinen vom Salz zwei Aequivalente zu entweichen.

Analyse: Es diente zu derselben, das aus der mit Weingeist versetzten wässerigen Lösung krystallisirte Salz.

0,4965 Grm. bei 100° getrocknetes Salz lieferten bei der Verbrennung 0,193 Wasser und 0,557 Kohlensäure.

Manganoxydulbestimmung : Sie wurde mit dem durch starkes Glühen des Salzes erhaltenen Manganoxydoxydul vorgenommen.

0,720 Grm. bei 100° behandeltes Salz ergaben 0,237 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,220 Manganoxydul.

Hieraus läfst sich die Formel entwickeln :

$$MnO, C_8 H_5 O_5,$$

welche beansprucht : Mn = 27,716.

		gefunden
Wasserstoff	4,28	4,31
Kohlenstoff	30,84	30,61
Manganoxydul	30,60	30,56
Sauerstoff	34,28	34,52
	100,00	100,00.

Wasserbestimmung :

I. Aus Wasser krystallisirtes Salz. 2,001 Grm. vom lufttrockenen Zustand auf 400° erhitzt, gaben 0,374 Grm. Wasser ab.

II. Aus weingeisthaltigem Wasser angeschossenes milchsaures Manganoxydul. 1,5565 Grm. 0,3075 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt :

I.	II.
18,69	19,77,

oder 3 Aequivalente, und es würde demnach dem lufttrockenen Salz die Formel :

$$MnO, C_8 H_5 O_5 + 3 HO$$

angehören.

Milchsaure Bittererde. — Die hie und da mit kleinen, stark glänzenden, nicht näher zu bestimmenden Prismen versehenen Krystallkrusten, welche man erhält, wenn man schwefelsaure Bittererde mit milchsaurem Baryt zersetzt, oder kohlensaure Bittererde mit Milchsäure kocht, zeigen sich vollkommen identisch. Das Salz ist in gewöhnlichem und absolutem Alkohol, sowohl kaltem als warmem, als unlöslich zu betrachten. Sechs

Theile kochendes und 28 Theile kaltes Wasser, sind zu seiner Lösung erforderlich. Das Salz reagirt vollkommen neutral, und dampft man die Lösungen im Wasserbade zur Trockene, so bekommt man ein herrlich atlasglänzendes, silberweifses, wasserfreies Product, welches namentlich im Sonnenlicht eine prachtvolle Erscheinung darbietet. Die Angabe, dafs die milchsaure Bittererde verwittere, können wir durchaus nicht bestätigen, denn das Salz drei Wochen lang der Luft exponirt, hatte nicht den geringsten Gewichtsverlust erlitten. Selbst über Schwefelsäure hatte es erst nach langer Zeit eine geringe Portion Wasser abgegeben; im Vacuum entweichen jedoch bald bedeutende Quantitäten.

Analyse :

I. 0,4845 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,217 Grm. Wasser und 0,6295 Grm. Kohlensäure.

Bittererdebestimmung : 0,6455 Grm. Substanz gaben 0,3525 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde (P = 31,436), welche 0,1291 Grm. Bittererde enthalten.

II. 0,4207 Grm. Substanz, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,1885 Grm. Wasser und 0,547 Grm. Kohlensäure.

Diesen Resultaten entspricht die Formel : $MgO, C_{10} H_5 O_5$, welche verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,92	4,97	4,99
Kohlenstoff	35,41	35,44	35,46
Bittererde	20,32	20,00	„
Sauerstoff	39,35	39,59	„
	100,00	100,00.	

Wasserbestimmung : 1,977 Grm. lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt 0,4175 = 21,12 pC. oder 3 Aequivalente, welche erheischen : 21,017 pC.

Das lufttrockene Salz hat folglich die Zusammensetzung:

$$MgO, C_6 H_5 O_5 + 3 HO.$$

Milchsaure Kalkerde. — Man stellt sie durch Kochen des kohlensauren Kalks mit Milchsäure dar. Sie schießt aus der wässerigen concentrirten Lösung in Gestalt von harten Körnern, welche aus concentrisch strahlig gruppirten Krystallen bestehen und viel Aehnlichkeit mit Sago zeigen, an. Ueberläßt man die Lösungen der freiwilligen Verdunstung, um deutlichere Krystalle zu erhalten, so effloreseirt das Salz außerordentlich stark und die Wandungen des Gefäßes bedecken sich mit blumenkohlartigen, dendritischen Massen, ohne daß man seinen Zweck erreicht. Das Salz löst sich in jedem Verhältniß in kochendem Wasser und gewöhnlichem Alkohol, da es bei diesen Temperaturen in seinem Krystallwasser schmilzt, bedarf aber 9,5 Theile kaltes Wasser zu seiner Lösung. In kaltem Weingeist ist der milchsaure Kalk vollkommen unlöslich, und es scheint, als wenn auch bei Temperaturen, die den Kochpunkt des Weingeists nicht erreichen, dieß der Fall sey, wenigstens fanden wir nur Spuren desselben bei 50° in Weingeist gelöst, so daß ihm überhaupt das Vermögen, von Weingeist aufgenommen zu werden, abginge. Die Unlöslichkeit des milchsauren Kalks in absolutem Alkohol, dessen Siedepunkt tiefer liegt als der des gewöhnlichen, spricht ebenfalls für diese Annahme.

Aus der alkoholischen Auflösung setzt sich der milchsaure Kalk als ein Krystallbrei ab, der merkwürdiger Weise denselben Krystallwassergehalt zeigt, als das aus Wasser erhaltene Salz. Der milchsaure Kalk reagirt vollkommen neutral und ist durchaus luftbeständig. Er giebt sowohl über Schwefelsäure, als auch im luftleeren Raum sein Krystallwasser leicht ab und man kann ihn durch längeres Behandeln in letzterem hiervon gänzlich befreien.

Analyse:

I. 0,642 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten, beim

Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 0,2745 Grm. Wasser und 0,766 Grm. Kohlensäure.

Kalkbestimmung: Sie wurde als schwefelsaurer Kalk auf nassem Wege bewerkstelligt: 0,9405 Grm. Substanz gaben 0,584 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,4497 Grm. Substanz, ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, ergaben 0,191 Grm. Wasser und 0,5405 Grm. Kohlensäure.

Die gefundenen Verhältnisse entsprechen der Formel:

$$Ca = 20{,}0,\ CaO,\ C_6\ H_5\ O_5,$$

welche verlangt:

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,59	4,75	4,72
Kohlenstoff	33,03	32,55	32,78
Kalkerde	25,69	25,56	»
Sauerstoff	36,69	37,14	»
	100,00	100,00.	

Wasserbestimmung: Sämmtliches Krystallwasser geht bei 100° fort, wie man aus der Bestimmung ersehen wird, und müssen wohl die neuesten Angaben Wackenroder's*), nach welchem das fünfte Aequivalent erst bei 130° und darüber unter geringer Zersetzung des Kalksalzes entweichen soll, auf einem Beobachtungsfehler beruhen, und folglich die aus diesem Verhalten geschöpften Consequenzen unrichtig seyn.

I. 4,4295 Grm. Substanz verloren, bei 100° erhitzt, 1,294 Grm. Wasser.

II. 0,894 Grm. Substanz 0,2585 Grm. Wasser.

III. 1,068 Grm. aus Weingeist krystallisirte Substanz 0,313 Grm. Wasser.

*) Arch. d. Pharm. Bd. XLVII 2. H. S. 261.

In Procenten ausgedrückt :

I.	II.	II.
29,23	28,91	29,30

gleich 5 Aequivalenten, welche erheischen : 29,22 pC.

II. Der Versuch gab defshalb weniger, obgleich viele Stunden im Luftbad, weil das Kalksalz durch zu schnelles Erhitzen geschmolzen und so das Entweichen des Wassers erschwert war. Man kann diesen Uebelstand umgehen, wenn man das Salz zuerst einer Temperatur von 70 — 80° ausgesetzt, wo dann ein grofser Theil des Krystallwassers fortgeht. Der milchsaure Kalk kann bis 180° ohne Zersetzung erhitzt werden, bei 220° war er geschmolzen und hatte 1,17 pC. an Gewicht verloren, auch hatte das Luftbad einen empyreumatischen Geruch angenommen.

Milchsaure Kalkerde mit Chlorcalcium. — Dieses Salz entsteht, wenn man die wässerige Lösung des milchsauren Kalks mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium versetzt und stark eindampft. Es krystallisirt in wohl characterisirten, prismatischen, dem Kalksalz nicht entfernt ähnlich sehenden luftbeständigen Krystallen heraus. Um sie von dem überschüssigen Chlorcalcium zu befreien, läfst man sie auf Fliefspapier abtrocknen und wascht sie mit gewöhnlichem kalten Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich sind, ab. Es ist aus dem Grunde nöthig, Chlorcalcium im Ueberschufs anzuwenden, weil einerseits eine Verunreinigung durch milchsauren Kalk vermieden wird, und dann, weil wir gefunden, dafs wenn man durch Umkrystallisiren aus Wasser das Salz von Chlorcalcium zu befreien sucht, man einen Körper, welcher in seinen physikalischen Eigenschaften dem reinen Kalksalz mehr ähnelt und auch nach oberflächlichen Versuchen weniger Chlor zu enthalten schien, bekommt, also wohl ein milchsaurer Kalk mit wenigem Chlorcalcium seyn mag. Es ist gar nicht unwahrscheinlich, dafs durch wiederholtes Umkrystallisiren der milchsaure Kalk wieder vollkommen rein erhalten

werden kann; jedoch können die unten anzuführenden Resultate der Analyse, welche mit ganz verschiedenen Portionen angestellt wurden, die distincten Eigenschaften dieses Körpers und der Umstand, dafs man ihn auf die angegebene Methode unfehlbar erhält, über die Existenz eines Doppelsalzes keinen Zweifel lassen. Es ist in Wasser und kochendem gewöhnlichem Weingeist sehr leicht löslich, von kaltem absolutem Alkohol wird nur wenig aufgenommen, von kochendem ziemlich viel.

Zur Analyse wurde das mit Alkohol abgewaschene lufttrockene, und hierauf bis 110° erhitzte Salz verwendet.

Verbrennung : 0,5015 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,1555 Grm. Wasser und 0,387 Grm. Kohlensäure.

Chlorbestimmung : 0,385 Grm. Substanz gaben 0,3232 Grm. Chlorsilber = 0,0799 Chlor.

Kalkbestimmung : 0,545 Grm. Substanz gaben durch kleesaures Ammoniak bestimmt, 0,3168 Grm. kohlensauren Kalk = 0,1774 Kalkerde = 32,550 pC.

Die Zusammenstellung der Resultate ergiebt die Formel :

$$(Ca\ Cl + CaO, C_6 H_5 O_5) + HO,$$

also Chlorcalcium, in welchem das zweite Aequivalent Wasser durch milchsauren Kalk substituirt ist.

Sie verlangt :

$$Cl = 35{,}463 \text{ und } Ca = 20.$$

		gefunden
Wasserstoff	3,46	3,45
Kohlenstoff	20,75	21,14
Kalkerde	16,14	16,16
Chlor	20,44	20,75
Calcium	11,53	11,71
Sauerstoff	27,68	26,79
	100,00	100,00.

Wasserbestimmung:

I. Das lufttrockene Salz auf 110° erhitzt, ergaben 1,191 Grm. Substanz 0,2555 Grm. Wasser.

II. 0,806 Grm. 0,184 Grm. Wasser.

In 100 Theilen ausgedrückt:

I.	II.
21,453	22,82

gleich 5 Aequivalenten, welche 20,60 pC. beanspruchen.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes würde hiernach durch die Formel:

$$(Ca\ Cl + CaO,\ C_6\ H_5\ O_5) + 6\ HO$$

ausgedrückt seyn. Das bei 110° behandelte Salz ist nicht zerfliefslich.

Milchsaure Strontianerde. — Kohlensaure Strontianerde mit Milchsäure gekocht, bildet ein neutral reagirendes, dem Kalksalz in den physikalischen Eigenschaften sehr analoges Salz.

Die Constitution des Salzes wurde aus einer Strontianbestimmung abgeleitet; sie ist im lufttrocknen Zustand $Sr = 43{,}730$

$$Sr\ O,\ C_6\ H_5\ O_5 + 3\ HO,$$

im bei 100° behandelten: $Sr\ O,\ C_6\ H_5\ O_5$, wie folgende Daten zeigen werden.

Strontianbestimmung: Sie wurde auf nassem Wege mit Schwefelsäure und Weingeist vorgenommen und dazu bei 100° behandeltes Salz angewandt.

0,6455 Grm. Substanz gaben 0,447 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,2519 Strontianerde = 39,02 pC.

Das wasserfreie Salz verlangt 38,97 pC.

Wasserbestimmung bei 100°: 1,4375 Grm. Substanz gaben 0,2545 Grm. Wasser = 17,70 pC. 3 Aequivalent = 16,90 pC.

Neutrale milchsaure Baryterde. — Kocht man kohlensaure Baryterde mit Milchsäure, so löst sie sich leicht auf und man erhält eine neutral reagirende Flüssigkeit, aus der jedoch keine Krystalle zu bekommen sind. Ueber ihr Verhalten zu Weingeist und Aether kann das beim Bleisalz angeführte gelten. Es gelang uns, ein saures Salz darzustellen, von welchem weiter unten die Rede seyn soll.

Milchsaures Kali. — Wird kohlensaures Kali mit Milchsäure gesättigt und letztere in geringem Ueberschufs zugesetzt, so bekommt man beim Eindampfen einen Syrup, aus dem keine Krystalle gewonnen werden können. Auch beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure und im luftleeren Raum, sowie durch Behandeln des erhaltenen Syrups mit Alkohol, Aether etc., bekamen wir stets nur eine amorphe Masse zu Gesicht. Wird die weingeistige Lösung mit wenig Aether versetzt, so scheidet sich zwar anfänglich ein fester, aber unkrystallinischer Körper aus, der auch bald wieder zu einem Syrup zusammenfliefst und eine von Aether scharf getrennte Schicht bildet.

Milchsaures Natron. — Es gilt dasselbe wie beim Kalisalz.

Milchsaures Ammoniumoxyd. — Auch bei diesem Körper, den einige Chemiker krystallisirt erhalten haben wollen, können wir mit Bestimmtheit auf das Verhalten der Lösungen des Kalisalzes verweisen. Einen Versuch, der uns sicher das Erhalten von Krystallen hoffen liefs, können wir doch nicht unerwähnt lassen.

Wir lösten nämlich die Milchsäure in Aether und leiteten trockenes Ammoniakgas hindurch. Bei der ersten Einwirkung zeigten sich auch Spuren einer krystallinischen Verbindung, aber die Operation weiter fortgesetzt, löste sich Alles wieder in einen Syrup auf, über welchem sich der Aether vollkommen rein abgeschieden hatte. Werden die Lösungen des Ammoniaksalzes

erwärmt, so geht Ammoniak weg und sie zeigen eine saure Reaction.

Saure Salze der Milchsäure.

Saurer milchsaurer Baryt. — Versetzt man den neutralen milchsauren Baryt mit gerade so viel Milchsäure, als schon darin vorhanden, so bekommt man ein deutlich krystallisirtes, äufserst festes, stark sauer reagirendes Salz. Um es von dem möglicherweise vorhandenen neutralen Barytsalz, oder der überschüssigen Milchsäure zu befreien, wäscht man es mit gewöhnlichem Alkohol, in dem es nicht sehr löslich ist, ab. Die Krystalle sind vollkommen luftbeständig, bleiben auch über Schwefelsäure und im Vacuum vollkommen constant und lösen sich ziemlich leicht in Wasser.

Die Analyse wurde mit lufttrockenem Salz angestellt.

I. *Verbrennung :* Sie wurde mit chromsaurem Bleioxyd vorgenommen und am Ende eine sehr starke Hitze gegeben. 0,4985 Grm. Substanz lieferten 0,199 Grm. Wasser und 0,5285 Grm. Kohlensäure.

Barytbestimmung : Auf nassem Wege vermittelst Schwefelsäure. 0,6035 Grm. Substanz gaben 0,2838 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,187 Baryterde.

II. *Verbrennung :* Ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd angestellt. 0,4965 Grm. Substanz lieferten 0,2015 Grm. Wasser und 0,5255 Grm. Kohlensäure.

Barytbestimmung : Das Salz wurde stark geglüht, mit Schwefelsäure behandelt und abermals eine starke Hitze gegeben. 0,659 Grm. gaben 0,3055 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2008 Grm. Baryterde.

III. *Barytsalz :* Wie bei II. verfahren. 0,632 Grm. lieferten 0,295 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,194 Baryterde.

Die gefundenen Verhältnisse entsprechen der Formel : Ba = 68,663,

$$BaO, C_6 H_5 O_5 + HO, C_6 H_5 O_5,$$

welche verlangt:

		gefunden		
		I.	II.	III.
Wasserstoff	4,44	4,41	4,51	»
Kohlenstoff	29,07	28,28	28,86	»
Baryterde	30,96	30,99	30,47	30,70
Sauerstoff	35,53	36,32	36,16	»
	100,00	100,00	100,00.	

Wird das lufttrockene Salz bis auf 100° erhitzt, so sinkt es etwas zusammen, das Luftbad nimmt empyreumatischen Geruch an, und in einem Fall ergab sich ein Verlust von 2,99 pC., in einem anderen von 3,98 pC.

Saure milchsaure Kalkerde. — Verfährt man bei der Darstellung auf analoge Weise wie beim Barytsalz, so bestehen die ersten Krystallisationen aus neutralem milchsaurem Kalk. Dampft man zur vollständigen Abscheidung desselben, welche, da die Löslichkeitsverhältnisse so sehr verschieden sind, leicht bewerkstelligt werden kann, bis zur Syrupconsistenz ein, so erhält man concentrisch faserige, dem Wavellit sehr ähnlich sehende Krystallmassen, die, in kochendem absolutem Alkohol gelöst, sich beim Erkalten als ein Krystallgewebe abscheiden. Auf ein Filter gebracht und mit Aether zur Entfernung der freien Milchsäure sorgfältig abgewaschen, zeigt sich das Salz als ein zart anzufühlendes, in der Wärme stark glänzendes, vollkommen luftbeständiges Krystallaggregat. Aus dem Verhalten, dafs durch Hinzufügen einer äquivalenten Menge Milchsäure zum neutralen milchsauren Kalk, zuerst wieder eine Portion desselben herauskrystallisirt, möchte man folgern können, dafs ein Ueberschufs von Milchsäure zur Bildung des sauren Salzes erforderlich, und es ist defshalb wohl vortheilhafter, von vorn herein dieser Bedingung durch Zusatz einer gröfseren Quantität Säure zu entsprechen.

Analyse : Sie wurde mit bei 80° getrocknetem Salz angestellt.

I. *Verbrennung :* Es wurde sich dazu des chromsauren Bleioxyds bedient, die Mischung kalt vorgenommen und nicht ausgepumpt. 0,179 Grm. Substanz lieferten 0,094 Grm. Wasser und 0,2375 Grm. Kohlensäure.

Kalkbestimmung : Auf trockenem Weg mit Schwefelsäure ausgeführt. 0,4125 Grm. Substanz gaben 0,1405 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,0578 Kalkerde.

II. *Kalkbestimmung :* Wie bei I. vorgenommen. 0,1645 Grm. lufttrockene = 0,1504 bei 80° behandelter Substanz lieferten 0,048 Grm. schwefelsaurer Kalk = 0,0198 Kalkerde.

Die Resultate führen zu der Formel : (Ca = 20) :

$$CaO, C_6 H_5 O_5 + HO, C_6 H_5 O_5,$$

welche verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	5,53	5,81	„
Kohlenstoff	36,18	36,20	„
Kalkerde	14,07	14,01	13,17
Sauerstoff	44,22	43,98	„
	100,00	100,00.	

Auf die Analyse II. kann wegen der geringen Menge angewandter Substanz kein grofser Werth gelegt werden und sie ist mehr als eine oberflächliche Controle anzusehen.

Wasserbestimmung : Vom lufttrocknen Zustand auf 80° erhitzt, verloren 0,6705 Grm. Substanz 0,059 Grm. Wasser = 8,80 pC., welcher Verlust 2 Aequivalenten entspricht, welche 8,26 pC. verlangen.

Das lufttrockene Salz hätte demnach die Formel :

$$(CaO, C_6 H_5 O_5 + HO, C_6 H_5 O_5) + 2\ HO.$$

Wurde das Salz über 80° erhitzt, so sinkt es schwach zusammen, das Luftbad roch empyreumatisch und die Zersetzung

gab sich aufserdem in einem speciellen Fall, wo die Temperatur bis 90° gesteigert worden war, durch eine Gewichtsabnahme von 0,4 pC. zu erkennen.

Auf die Existenz *dieser* sauren Salze glauben wir die zweibasische Natur der Milchsäure begründen zu können, welche Annahme um so mehr gerechtfertigt erscheinen dürfte, da sich hierdurch die Bildung der Buttersäure aus der Milchsäure, bei welcher man früher eine Verdoppelung des Milchsäureatoms annehmen mufste, leicht, und unseren Begriffen und Anschauungsweisen zugänglicher, erklären läfst. Die Formel für die Milchsäure würde demnach die Gestalt:

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + 2\ HO$$

anzunehmen haben und in den neutralen Salzen beide, in den sauren 1 Aeq. Wasser durch Metalloxyd substituirt seyn.

Ueber die Resultate eines weiteren Studiums der Milchsäure, namentlich über ihr Verhalten bei höherer Temperatur und die aus den dabei auftretenden Zersetzungsproducten hervorgehenden Verbindungen, behalten wir uns einen Bericht auf spätere Zeit vor.

Ueber Zinnsalzfabrication;

von *C. Nöllner.*

Je mehr die wissenschaftliche Sonne das Gebiet der Naturwissenschaften beleuchtet und der Mensch dadurch sich selbst und Alles, was ihn umgiebt, näher kennen lernt, desto mehr erkennt man, wie selbst der scheinbar geringfügigste Gegenstand dem menschlichen Geiste ein grofses Feld der Forschung er-

öffnet und zugleich auch immer eine rein praktische Anwendung für's gesellschaftliche Leben zuläfst, weshalb wenigstens eine allgemeine Kenntnifs aller Erscheinungen der uns umgebenden Natur für jeden Menschen, sowohl den nach rein wissenschaftlicher Ausbildung ringenden, als auch den Geschäftsmann, mit jedem Tage unentbehrlicher wird.

In dem Folgenden will ich nur zeigen, wie ich durch die Eigenschaft mehrerer Metalle, insbesondere des Zinns, in Auflösungen desselben Metalls von verschiedener Concentration befindlich, verschiedene elektrische Zustände anzunehmen, die schönsten Metallkrystallisationen erhielt und ein neues Verfahren das Zinnsalz (Zinnchlorür) im Grofsen möglichst vortheilhaft darzustellen, darauf gründete.

Schon Zamboni erwähnt einer zweielementigen Säule auf die Weise construirt, dafs er mehrere Zinnplättchen so schneidet, dafs jedes in eine feine Spitze ausläuft und sie in mit Wasser gefüllte Uhrgläser stellt, so, dafs jedes Plättchen auf zwei nahen einanderstehenden Gläsern gleichsam reitet, und hat dabei an den beiden Polen der äufsersten Plättchen eine mehrere Tage anhaltende Spannung bemerkt, ohne dafs eine Veränderung an den Zinnplättchen wahrzunehmen war; dann hat aber u. A. namentlich Buchholz, eine Reihe belehrender Versuche über die Reduction eines Metalls durch ein ihm gleichnamiges Metall bekannt gemacht, denen ich noch Folgendes anreihen will.

Füllt man einen langen Kolben mit granulirtem Zinn ganz an, bringt dann etwas concentrirte Zinnsalzlösung (Zinnchlorür) hinein und hält diese beständig im Kochen, so entwickeln sich aus der Lösung unaufhörlich grofse Gasblasen von Salzsäure, welche das über der Flüssigkeit befindliche Zinn nach und nach auflösen und in dem Mafse, als diese Auflösung von Zinn geschieht, scheidet sich solches aus der Zinnlösung zunächst der Oberfläche der Flüssigkeit als eine nicht krystallinische Rinde

wieder ab, so dafs, wenn das Kochen etwa vierzehn Tage lang fortgesetzt wurde, eben so viel von dem über der Flüssigkeit befindlichen Zinn aufgelöst wurde, als die Zinnlösung selbst vorher enthielt. Eine Entwickelung von Wasserstoffgas, wofür man die aus der sauren Salzlösung sich immerwährend entwickelnden Gasblasen halten könnte, findet dabei durchaus nicht Statt, denn ein oben am Kolben angebrachtes pneumatisches Rohr liefs nur zu Anfangs des Versuchs, so lange noch atmosphärische Luft im Kolben war und diese durch die Wärme ausgedehnt wurde, Luftblasen ausströmen, so dafs also hierbei eine unaufhörliche Trennung und Wiedervereinigung der Elemente des Zinnsalzes Statt findet, indem die electronegativen Bestandtheile der Zinnsalzlösung, die Salzsäure und der Sauerstoff des Wassers, sich mit dem oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Zinn, welches daselbst positiv auftritt, vereinigen, es auflösen und das Zinnoxydul und der Wasserstoff des zerlegten Wassers, als die positiven Bestandtheile der Zinnlösung, zunächst unter der Oberfläche der Flüssigkeit an das daselbst negativ auftretende Zinn strömen, der Wasserstoff das Zinnoxydul reducirt und somit Zinn als eine rein metallisch glänzende Schicht sich abscheidet.

Geschieht dieser Procefs in der Kälte, indem man einen Zinnstab in eine concentrirte Auflösung von Zinnsalz stellt und diese vorsichtig mit Wasser schichtet, in der Art, dafs der Zinnstab in beiden Flüssigkeiten sich befindet, so sieht man alsbald an der Grenze, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, das Zinn in grofsen, oft 4 — 5 Zoll langen Spiefsen sich abscheiden. Bisweilen erhält man auch ganz dünne quadratische Blättchen, die sehr leicht vom Mittelpunkt aus in vier rechtwinklige Dreiecke zerreifsen und bei näherer mikroscopischer Untersuchung ganz so gebildet sind, wie die aus unzähligen Würfeln zusammengesetzten treppenförmigen Pyramiden des Chlorkaliums, Chlornatriums etc.; ebenso sind die obigen Spiefse nichts als solche

nach einer Seite hin verlängerte treppenförmige Pyramiden, auf denen dann gewöhnlich wieder einzelne kleine, sehr regelmäßig ausgebildete Würfel sitzen. Geschieht die Abscheidung langsamer aus minder concentrirten Flüssigkeiten, so erhält man, besonders wenn man in grofsen Quantitäten in Fabriken arbeitet, sehr regelmäßige quadratische Säulen. Wird dagegen eine Zinnlösung mit verdünnter Salzsäure, oder Zinnlösung mit Salzsäure, und diese mit Wasser oder concentrirter Salzsäure mit Wasser geschichtet und ein Zinnstab vorsichtig hineingestellt, so bilden sich momentan Krystalle, die aber wegen der Schnelligkeit ihres Entstehens mehr den Salmiakblumen gleichen, ebenso wie der Salmiak bei langsamer Krystallisation Würfel, bei schneller die bekannten moosartigen Gebilde (sogenannte Blumen) liefert.

Ober- und unterhalb der Stelle, wo die Zinnkrystalle sich abscheiden, bildet sich eine Schicht schwarzen Anfluges, der aus feinzertheiltem Kupfer mit etwas Zinn besteht, sobald man käufliches Zinn anwendet, welches stets Kupfer und etwas Eisen enthält.

Verbindet man mehrere solcher Stäbe auf ähnliche Weise, wie Zamboni, in nebeneinander stehenden Gläsern, worin Zinnlösung mit Wasser geschichtet sich befindet, so bilden sich in jedem der Gläser Krystalle, aber der schwarze Anflug erscheint anfangs immer in einer gewissen Richtung, so dafs er auf der einen Seite des Zinnstabs oberhalb, auf der anderen Seite unterhalb der Grenze, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, erscheint. Später jedoch bildet sich sowohl im Wasser, als in der Zinnlösung eines jeden Glases dieser Anflug.

Aehnlich dem Zinn verhält sich nach Kupfer, nur erhält man erst nach 8 — 14 Tagen regelmäßige Octaëder.

Wendet man diesen elektrischen Verhalten auf die Darstellung des Zinnsalzes im Grofsen an, so wird das gewöhnliche Verfahren gänzlich umgestaltet. Man löst nicht das Zinn in

verdünnter Salzsäure auf und sucht die Sättigung durch öfteres Umgiefsen der Lauge auf granulirtes Zinn zu befördern, sondern man legt sogleich in die Retorten, woraus sich die Salzsäure entwickelt, Vorlagen von Steingut mit granulirtem Zinn gefüllt an und erhält dadurch vorerst schon eine möglichst concentrirte Auflösung, und hat aufserdem noch den Vortheil, dafs die aus den Retorten sich entwickelnde Salzsäure in jedem Augenblicke von dem Zinn absorbirt wird, wodurch Verluste an Salzsäure und die zerstörende Wirkung der Salzsäure auf Gebäude und Vegetation vermieden werden und der Arbeiter nicht durch die Salzsäuredämpfe incommodirt wird. Die erhaltene concentrirte Zinnlösung wird dann nicht in Steingut- oder Kupfergefäfsen eingedampft, sondern in *einer Pfanne von Zinn*, welche sich jeder Fabrikant leicht selbst anfertigen kann, und zwar mufs das Eindampfen wie in einer Kupferpfanne immer mit einem grofsen Ueberschufs von granulirtem Zinn geschehen, denn enthält auch die Lösung noch etwas freie Salzsäure, so wird doch nur das granulirte Zinn und nicht die Pfanne selbst angegriffen, indem auch hierbei das Zinn der Pfanne negativ elektrisch, das granulirte Zinn in der Pfanne positiv elektrisch wird. Alles in der Flüssigkeit enthaltene Kupfer schlägt sich dabei auf dem granulirten Zinn in der Pfanne als schwarzes Pulver nieder, und an der Zinnpfanne setzt sich immer da, wo die Oberfläche der einzudampfenden Zinnlösung steht, Zinn in rein metallisch glänzenden Schichten ab, so dafs, wenn eine solche Zinnpfanne bei täglichem Gebrauch nach Jahren einmal ein Loch bekömmt, solches leicht auf die Weise wieder ausgebessert werden kann, indem man dasselbe vorerst mit einem Zinnnagel vernietet und dann die Oberfläche der einzudampfenden Zinnflüssigkeit längere Zeit während des Eindampfens an jener Stelle zu erhalten sucht, wodurch es nach und nach ganz zuwächst, gewissermafsen *auf nassem* Wege gelöthet wird.

Da es nicht in meiner Absicht liegt, eine ausführliche Beschreibung der Darstellung des Zinnsalzes zu geben, sondern nur die theoretische Seite dieser Fabricationsmethode aufzufassen, so verweise ich auf die betreffenden Lehrbücher und spreche nur noch die Ansicht aus, daſs gewiſs in vielen Fällen solche einfache galvanisch-elektrische Processe die Bildung natürlich vorkommender regelmäſsiger Krystalle aus amorphen gediegenen Metallen in der Natur veranlaſst haben mögen, und solche noch täglich unter so einfachen Verhältnissen sich bilden werden.

Ueber die Darstellung der Hippursäure;

von *William Gregory*, Dr. med.,

Professor der Chemie an der Universität zu Edinburg.

Durch die schöne Entdeckung von Dessaignes, daſs die Hippursäure, mit starken Säuren gekocht, sich in Benzoësäure und Glycocoll spaltet, hat diese Säure, welche schon zu den merkwürdigsten gehörte, an Interesse noch sehr gewonnen. Da sie durchaus die beste Quelle des Glycocolls darbietet, so ist es jedermann von Wichtigkeit, dieselbe so leicht und in so groſser Menge als möglich erhalten zu können.

Was die Reinigung der einmal dargestellten rohen Säure betrifft, so läſst das Verfahren von Hrn. Schwarz gar nichts zu wünschen übrig. Allein das zur Darstellung derselben nöthige Verdampfen des Pferde- oder Kuhharns bei gelinder Wärme ist äuſserst zeitraubend, da man, um einigermaſsen groſse Quantitäten Hippursäure zu bekommen, ein sehr groſses Volumen

Harn abdampfen mufs; und wenn durch Unvorsichtigkeit die Temperatur zu hoch steigt, so ist man in Gefahr, den ganzen Vorrath an Hippursäure verschwinden zu sehen. Diefs machte es wünschenswerth, eine Methode zu finden, wodurch die Zeit erspart und die Hippursäure vor Zersetzung geschützt werden konnte.

Da bei der Schwarz'schen Reinigungsmethode die Hippursäure mit überschüssiger Kalkmilch gekocht wird, ohne im Geringsten eine Zersetzung zu erleiden, so versuchte ich, diese Thatsache auf die Darstellung eben so wie auf die Reinigung der Säure anzuwenden, und ich fand sogleich, dafs sich auf diese Weise die nöthige Zeit aufserordentlich verkürzen liefs.

Man braucht nur den frischen Harn, entweder von Pferden oder Kühen, mit überschüssiger Kalkmilch zu versetzen und während einigen Augenblicken zu kochen. Die heifse Flüssigkeit wird colirt, was sehr rasch und leicht geschieht, und die klare, hippursauren Kalk enthaltende, Auflösung wird jetzt so rasch als möglich bis auf $^1/_4$, $^1/_8$, oder wenn der Harn (welcher von sehr verschiedener Concentration ist), nicht sehr stark war, auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens *eingekocht* und mit Salzsäure übersättigt. Man bekommt nach dem völligen Erkalten eine ansehnliche Krystallisation von etwas röthlich oder gelblich gefärbter Hippursäure (ohne sichtbare Spuren von Benzoësäure, die bisweilen schon sehr wenig gefärbt ist), die sich aber immer leicht und schnell nach dem Verfahren von Schwarz, d. h. durch abermaliges Kochen mit überschüssiger Kalkmilch, Coliren und Uebersättigung mit Salzsäure, entfärben läfst.

Nach dem obigen Verfahren kann man wenigstens so viel Harn in einem Tage bearbeiten, als wie nach dem früheren in vier bis fünf Tagen, ja in einer Woche, und vergleichende Versuche mit demselben Harn, so wie die Abwesenheit der Benzoësäure in der nach diesem Verfahren dargestellten Hippursäure, haben mich gelehrt, dafs man die ganze, im Harn vor-

haltene Menge Hippursäure bekommt. Somit wird die Menge der zu erhaltenden Hippursäure gleichsam nur durch die des zugänglichen Harns begränzt und die Bereitung, welche sonst sowohl lästig, als unsicher war, ist jetzt leicht, bequem und sicher geworden.

Hr. Schwarz bekam aus Kuhharn kaum Spuren von Hippursäure. Dagegen habe ich den größten Theil der von mir dargestellten Säure aus Kuhharn erhalten. Dieser Harn stammte von Thieren, die, wie ich glaube, im Stalle mit Rüben gefüttert werden, doch scheint der Pferdeharn allerdings mehr Hippursäure zu enthalten. Es ist aber nicht leicht, sich Pferdeharn zu verschaffen, während der Kuhharn in grofser Menge erhalten werden kann.

Analyse des Bitterwassers von Friedrichshall bei Hildburghausen im Herzogthum Sachsen-Meiningen; von *Justus Liebig*.

Von den Besitzern dieser Quelle, Hrn. Carl Oppel et Comp. in Friedrichshall, wurde mir das Wasser, wie es im Handel vorkommt, in viereckigen Steinkrügen zur Analyse übersandt, deren Ergebnifs ich in Folgendem mittheile.

Die Temperatur der Quelle ist nach Hrn. Creuzburg 8,1° C., während die der Luft zu derselben Zeit 15° war.

Das specifische Gewicht des Wassers ist bei einer Temperatur von 18° C. $= \frac{174,440}{170,636} = 1,0223$.

Das Wasser ist klar, farblos, in gröfseren Mengen etwas gelblich, in einem halbgefüllten Kruge stark geschüttelt, zeigt

sich kaum eine Spur ausgetretener Kohlensäure; es ist geruchlos, hat einen stark salzigen, bitterlichen Geschmack, es trübt sich an der Luft nicht.

Qualitative Analyse.

Das klare Wasser reagirt alkalisch, eine Stunde lang im Kochen erhalten, fängt es an sich zu trüben und setzt bei fortgesetztem Kochen einen krystallinischen Niederschlag ab, der, wenn das verdunstende Wasser erneuert wird, fast nur aus kohlensaurer Magnesia besteht, der geringe Quantitäten von kohlensaurem Kalk und Gyps beigemengt sind, auch finden sich unwägbare Spuren von Eisenoxyd. Das vom Niederschlage abfiltrirte Wasser enthält Spuren von Thonerde, viel Magnesia, Kalk, Kali, Natron, Chlor, Brom, Spuren von Kieselerde, aber kein Jod und Mangan.

Zur Untersuchung auf Jod wurden 1000 Grm. Wasser mit kohlensaurem Natron versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Trockene verdampft, mit Alkohol ausgezogen, nochmals eingedampft und abermals mit Alkohol ausgezogen; die wässerige Lösung des trockenen Rückstandes wurde mit Amylum und Chlor behandelt, doch liefs sich kein Jod nachweisen. Für die Untersuchung auf Lithion wurde ebenso verfahren, mit dem Unterschiede, dafs die wässerige Lösung des Rückstandes mit phosphorsaurem Natron eingedampft wurde, vorher jedoch eine Löthrohrreaction mit saurem schwefelsaurem Kali und Flufsspath gemacht; beide Versuche gaben ein negatives Resultat.

Bei dem bedeutenden Gehalt an Brom war es sehr wahrscheinlich, dafs Jod im Wasser vorhanden war, daher wurde die gleichzeitig mit dem Mineralwasser übersendete Mutterlauge, nachdem sie mit Stärke und Chlor geprüft, keine Spur von Jod zeigte, ebenfalls mit kohlensaurem Natron gefällt und wie oben mit Alkohol behandelt, doch auch hier konnte in der Auflösung des trockenen Rückstandes nicht die geringste blaue Färbung

des Stärkekleisters bei Anwendung von Chlor hervorgerufen werden, woraus mit Bestimmtheit die Abwesenheit des Jods angenommen werden kann; also ein neuer Beweis, dafs bei Vorhandenseyn grofser Mengen Brom doch das Jod gänzlich fehlen kann.

Beim Eindampfen des Mineralwassers mit Schwefelsäure und nachherigem Kochen mit Aetznatron, zeigten sich Spuren von Ammoniak, indem geröthetes Lackmuspapier durch die Dämpfe deutlich blau gefärbt wurde; bei einem anderen Versuch, wo die Dämpfe in Salzsäure geleitet wurden, zeigte sich nach dem Eindampfen mit Platinchlorid und Behandlung mit Aetheralkohol ein geringer, aber deutlicher Rückstand von Platinsalmiak.

Quantitative Analyse.

Es zerfiel dieselbe, da sich das Wasser nach längerem Kochen trübt, in die Untersuchung des beim Kochen entstehenden Niederschlages und in die Untersuchung des gekochten und filtrirten Wassers.

1. *Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.*

	Für 100 Theile
a) 348,89 Grm. Wasser gaben 8,930 Grm. bei 150° getrockneten Rückstandes	25,595
b) 348,89 Grm. Wasser gaben 8,990 Grm.	25,767
	Mittel 25,676.

Der Rückstand stärker erhitzt, färbt sich ein wenig grau, was auf sehr geringe Mengen organischer Substanz schliefsen liefs, weshalb es denn auch unterlassen wurde, dieselbe quantitativ zu bestimmen. Geglüht nach dem Befeuchten mit Salzsäure, blieb nach der Digestion mit Salzsäure und Behandlung mit Wasser eine unwägbare Spur von Kieselerde.

2. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

	Für 1000 Thle. Wasser
a) 176,58 Grm. Wasser gaben 3,954 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure	7,6957
b) 174,45 Grm. Wasser gaben 3,894 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure	7,6715
c) 174,45 Grm. Wasser gaben 3,892 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure	7,6731
Mittel	7,6801.

3. *Bestimmung der Kohlensäure.*

Mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt, gaben 348,89 Grm. Wasser 3,864 bei 100° getrockneten Niederschlag. Davon gaben :

a) 2,105 Grm. 73 Cubikcentimeter Kohlensäure bei 19° C. und 744,46 Barometerstand = 120,1 Cubikcentimeter von 0° und 760 Barometerstand für den ganzen Niederschlag oder 348,89 Grm. Wasser	0,6815
b) 1,517 Grm. 0,092 Grm. Kohlensäure	0,6701
Mittel	0,6758.

4. *Bestimmung des Chlors und Broms.*

a) 176,58 Grm. Wasser gaben 5,558 Grm. Chlor und Bromsilber	7,82465
b) 174,58 Grm. Wasser gaben 5,465 Grm. Chlor und Bromsilber	7,78897

In einem Strome trockenen Chlorgases erhitzt, verloren :

a) 5,2652 Grm. 0,0090 an Gewicht = Brom	0,09665
b) 3,6465 „ 0,0065 „ „ = Brom	0,10027
Mittel	0,09846.

	Für 1000 Thle. Wasser
Demnach bleiben für Chlor nach A	7,7280
„ „ „ „ „ B	7,6887
Mittel	7,7083.

5. *Bestimmung des Totalgehaltes an Kalk.*

a) 706,32 Grm. Wasser gaben 0,712 Grm. kohlensauren Kalk; Kalk =	0,56448
b) 353,16 Grm. Wasser gaben 0,355 Grm. kohlensauren Kalk	0,56280
c) 353,16 Grm. Wasser gaben 0,353 Grm. kohlensauren Kalk	0,56060
Mittel	0,56266

6. *Bestimmung des Totalgehaltes an Magnesia.*

a) 176,58 Grm. Wasser gaben 1,787 Grm. phosphorsaure Magnesia = Magnesia	3,7080
b) 176,58 Grm. Wasser gaben 1,796 Grm. phosphorsaure Magnesia	3,7275
Mittel	3,7177.

7. *Bestimmung der Alkalien.*

Nachdem das Wasser mit einem Ueberschufs von Baryt gekocht worden und die Erden durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas Ammoniak zugefügt worden, entfernt waren, wurde das Filtrat zur Trockene verdampft, mit Salzsäure übersättigt, der Salmiak verjagt, der Rückstand gewogen, aber das beim Auflösen in Wasser rückständig bleibende vom Gewichte abgezogen.

a) 176,58 Grm. Wasser gaben 2,296 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, daraus wurden erhalten 0,100 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,0305 Chlorkalium.

			Für 1000 Thle. Wasser
2,296	Chlorkalium	0,0305	0,1734
	Chlornatrium	2,2655	12,8320

b) 348,89 Grm. Wasser gaben 4,616 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, daraus wurde erhalten 0,1895 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,0579 Chlorkalium

4,616	Chlorkalium	0,0579	0,166
	Chlornatrium	4,5581	13,061
Mittel	Chlorkalium		0,1697
	Chlornatrium		12,946.

8. *Bestimmung des beim Kochen entstehenden Niederschlages.*

a) 697,78 Grm. Wasser zwei Stunden hindurch gekocht, indem das verdampfende Wasser stets erneuert wurde, gab einen krystallinischen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, 0,223 Grm. wog 0,31958

b) 1570,0 Grm. gaben, eben so behandelt, 0,593 0,3777

Mittel 0,34864.

Diese 0,223 Grm. Niederschlag 697,78 Grm. Wasser entsprechend, gaben :

Kohlensauren Kalk 0,013	0,01469
Phosphorsaure Magnesia 0,294 = kohlensauren Magnesia	0,31907
Schwefelsauren Baryt 0,007 = schwefelsauren Kalk	0,00609
Summa	0,33985.

0,013 Grm. kohlensaurer Kalk sind = 0,01043 Kalk.

0,31907 Grm. kohlensaure Magnesia sind = 0,15422 Magnesia.

9. *Bestimmung des Gypses.*

a) 697,78 Grm. Wasser gekocht und filtrirt, gaben 0,697 Grm. kohlensauren Kalk = 0,3906 Kalk = 0,55938.

10. *Controle der Kalkbestimmungen.*

In 8 a) wurden gefunden an Kalk 0,01043
„ 9 „ „ „ „ 0,55938
Summe 0,56981.

In 5 wurde gefunden an Kalk 0,56266.

11. *Bestimmung der Magnesia im gekochten Wasser.*

Die von 9 abfiltrirte Flüssigkeit gab 6,751 Grm. phosphorsaure Magnesia = 2,47335 Magnesia = 3,54523.

12. *Controle der Magnesiabestimmungen.*

In 8 a) wurden gefunden an Magnesia 0,15422
„ 11 „ „ „ „ 3,54523
Summe 3,69945.

In 6 wurde der Totalgehalt gefunden 3,7177.

Zusammenstellung.

1000 Theile Wasser enthalten :

A. *Fixe Bestandtheile.*

a) In wägbarer Menge vorhanden :

Schwefelsaures Natron .	6,0560
„ Kali . .	0,1982
Schwefelsaure Magnesia	5,1502
Schwefelsaurer Kalk .	1,3465
Chlornatrium	7,9560
Chlormagnesium . . .	3,9390
Brommagnesium . . .	0,1140
Kohlensaure Magnesia .	0,5198
„ Kalk . .	0,0147
	25,2944.

Uebertrag 25,2944

b) In unwägbarer Menge vorhanden:

Eisenoxyd,
Thonerde,
Kieselerde,
Ammoniaksalze.

B. *Flüchtige Bestandtheile.*

Freie Kohlensäure 0,4020

Summe 25,6964.

16 Unzen = 7680 Gran oder 1 Pfund des Friedrichshaller Bitterwassers enthalten in Granen:

Schwefelsaures Natron .	46,510 *)
„ Kali .	1,523
Schwefelsaure Magnesia	39,553 *)
Chlornatrium	61,102
Chlormagnesium . . .	30,252
Brommagnesium . . .	0,875
Schwefelsauren Kalk .	10,341
Kohlensauren Kalk . .	0,113
„ Magnesia	3,992
	194,261.

Freie Kohlensäure 5,322 Cubikzoll preufs. bei + 10° C.

In Beziehung auf die Qualität und Menge der in dem Friedrichshaller Bitterwasser enthaltenen Bestandtheile schliefst, wie ich glaube, die obige Analyse eine thatsächliche Erklärung des hohen Rufes in sich ein, den sich dieses Wasser bereits erworben hat, und die Kenntnifsnahme seiner chemischen Mischung dürfte als die beste Empfehlung und als eine Bürgschaft angesehen werden können.

*) Als Doppelsalz verbunden.

Analyse des Pfannensteins, erhalten bei der Gewinnung des Kochsalzes aus dem Friedrichshaller Bitterwasser.

Der Pfannenstein ist durchsichtig, fast farblos, von anhängender Mutterlauge etwas feucht, im Bruch krystallinisch, bildet dicke Rinden, die auf der Oberfläche deutliche Krystalle zeigen, er ist in Wasser leicht löslich; ist vollkommen frei von Gyps und nur die unterste Fläche, auf welcher er aufgesessen, zeigt Spuren davon. Er besteht seiner Hauptmasse nach aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia, dem etwas Kochsalz beigemengt ist, aufserdem finden sich Spuren von Brom und Kohlensäure.

Für die Analyse wurde ¼ Pfund Pfannenstein fein gepulvert, gut gemischt und in dem lufttrocknen Zustande der Analyse unterworfen.

1,038 Grm. gaben 1,372 Grm. schwefelsauren Baryt = 45,42 pC. Schwefelsäure.

2,535 Grm. gaben 0,174 Grm. Chlorsilber = 1,69 pC. Chlor.

1,391 Grm. gaben 0,444 Grm. phosphorsaure Magnesia = 11,37 pC. Magnesia.

1,557 Grm. gaben 0,548 Grm. Chlornatrium = 35,19 pC.

4,329 Grm. verloren durch Schmelzen 1,001 Grm. Wasser = 23,120 pC.

Ausgegeben den 28. August 1847.

Fig. 1.

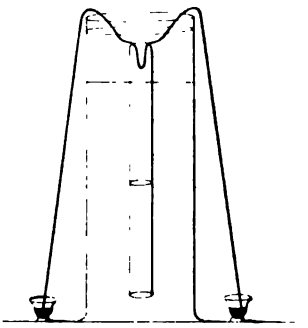


Fig. 2.

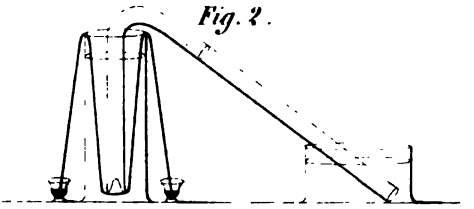
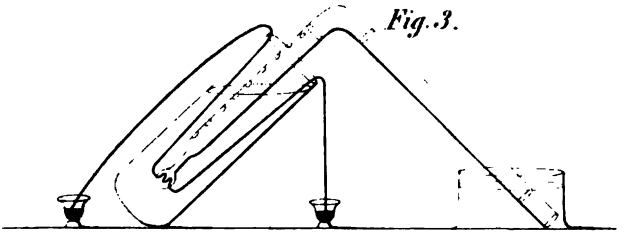


Fig. 3.



Angegeben

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIII. Bandes zweites Heft.

Ueber die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte;

von Dr. *Städeler*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Die nufsähnlichen Früchte, bekannt unter dem Namen westindische Elephantenlaus, Mahagonynufs, Noix d'acajou, die früher officinell gewesen zu seyn scheinen, jetzt aber nicht mehr angetroffen werden, stammen von einem in Südamerika und Westindien einheimischen Baume, Anacardium occidentale L., Cassuvium occidentale Lam., welcher zu der Familie der Cassuvieen und in die Enneandria Monogynia des Linné'schen Systems gehört. Sie haben eine nierenförmige Gestalt und eine bräunlichgelbe, meist etwas scheckige Farbe, wodurch sie leicht von den Nüssen zu unterscheiden sind, welche noch häufig unter dem Namen ostindische Elephantenlaus, Anacardium occidentale, in den Officinen angetroffen werden; die letzteren haben eine schwarzbraune Farbe und eine herzförmige Gestalt.

Die Nufs schliefst einen, den süfsen Mandeln vollkommen ähnlich schmeckenden Kern ein, welcher ein mildes fettes Oel enthält; das Pericarpium aber, welches aus zwei, etwa

eine Linie weit von einander entfernten Lamellen besteht, schliefst in seinen zelligen Zwischenräumen einen braunen, bei gewöhnlicher Temperatur öligflüssigen, balsamähnlichen Körper ein, welcher brennend scharf schmeckt und auf der Haut Entzündung hervorbringt.

Dieser balsamartige Körper war der Gegenstand der Untersuchung, welche ich in dem Folgenden mittheilen werde. Sie schien um so mehr Interesse zu gewähren, da er gewifs mit Nutzen in der Heilkunde angewandt werden kann und aufserdem die Familie der Cassuvieen einige Pflanzen-Genera in sich schliefst, von denen mehrere Arten durch ihre Entzündung erregende Eigenschaft ausgezeichnet sind, ohne dafs bis jetzt dieser wirksame Bestandtheil auch nur in einer der Arten näher bekannt wäre. Hierher gehört die Wirkung mehrerer Species des Genus Rhus, namentlich R. Toxicodendron und R. Venenata, in welchen ein ähnlich wirkender Milchsaft enthalten ist, dessen energische Wirkung auf die Haut, vorzüglich von dem ersteren, hinlänglich bekannt ist.

Die Anacardiumfrüchte wurden zuerst von Cadet untersucht, er fand darin unter anderem Gallussäure und erkannte die Schärfe des in den Fruchthüllen enthaltenen Körpers, doch glaubte er nicht, dafs er mit Erfolg in der Heilkunde angewandt werden könne. Später wurden sie von V. de Mattos*) untersucht, er fand in den Schalen derselben aufser dem scharfen Körper, welchen er als Harz anführte, viel Gallussäure, Gerbstoff, eine extractartige Materie, ein Gummiharz (Gomme d'acajou) und einen grünen Farbstoff.

Der medicinischen Wirkung dieses Harzes wandte er be-

---

*) Dissertation sur les usages du fruit d'Anacard. occident. par Jose Augustino Vicina de Mattos de Minas Geraes. Paris 1834. 4. Auszüge finden sich im Journ. de Pharm. XVII 625. Gerson und Julius Magazin XXIV 314.

sonders seine Aufmerksamkeit zu, doch übertrieb er die Eigenschaften desselben und überhaupt die Anwendbarkeit dieser Nüsse so augenscheinlich, dafs man es in Deutschland, wie es scheint, nicht der Mühe werth gehalten hat, ihren wirklichen Werth durch ausgedehntere Versuche zu bestimmen. — Bei uns wird sie nur noch hin und wieder als Amulet gegen Rheumatismus, chronische Augenentzündungen etc. benutzt, man trägt die durchbohrten, mit einem Faden durchzogenen Nüsse am Körper, wodurch Röthung der Haut verursacht wird, offenbar durch Eindringen des Harzes in den Faden, von welchem es in geringer Menge der Haut mitgetheilt wird.

V. de Mattos wandte diesen Körper, sowohl äufserlich als blasenziehendes Mittel, als auch innerlich in Dosen bis zu 2 Gran als Drasticum, und in Dosen von ¼ — ½ Gran als gelindes Reizmittel an. Die Herren Eindral und Bully, zwei französische Aerzte, welche ebenfalls die Wirkungen desselben prüften, sollen zu denselben Resultaten gelangt seyn.

Einige Versuche, welche ich sowohl über die Wirksamkeit des Balsams, als auch der darin enthaltenen Körper anzustellen Gelegenheit hatte, werden in dem Folgenden Erwähnung finden.

Um ihn zu erhalten, wurden die von den Kernen befreiten und zerquetschten Nüsse mit Aether ausgezogen, so lange dieser noch etwas aufnahm, von der geklärten Lösung der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen, um eine geringe Menge beigemischter Gerbsäure zu entfernen. Man erhält auf diese Weise ein rothbraunes, fast geruchloses, dem peruvianischen Balsam ähnliches Liquidum, welches etwa ½ vom Gewicht der Schalen ausmacht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es öligflüssig, von Aether wird es sehr leicht gelöst, fast eben so leicht von Alkohol, und diese Lösungen röthen stark das Lackmuspapier. Bei einer Destillation mit Wasser erhält man kein flüchtiges Product; behandelt man es mit verdünnten Säuren, so wird eine geringe Menge Ammoniak daraus

aufgenommen, ohne dafs die Wirksamkeit desselben dadurch beeinträchtigt wird. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen oder alkoholischen Lösung in niederer Temperatur erstarrt der Rückstand zu einem Gewebe von zarten verzweigten Krystallen von weifser Farbe, von welcher sich eine röthliche, ölige Flüssigkeit trennt. Wurden etwa drei bis vier Tropfen der concentrirten Lösung auf einem flachen Uhrglase ausgebreitet und der Aether oder Alkohol verdunsten gelassen, so wurden meist sehr zarte, lange, concentrisch vereinigte, seideglänzende Prismen erhalten, bei Anwendung gröfserer Quantitäten jedoch konnte nie eine Krystallisation erhalten werden.

Auf der Zunge erzeugt es anfangs einen zusammenschrumpfenden Geschmack und darauf Brennen und Röthung. Um die Wirkung desselben auf die Haut zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an: Eine Stelle von etwa 1 Quadratzoll auf dem unteren Theile der Brust wurde mit dem Balsam überstrichen und dann ein Stückchen Löschpapier, welches ebenfalls damit getränkt war, darauf gelegt. Nach einer Viertelstunde zeigte sich ein geringes Brennen, welches schnell zunahm und nach etwa einer halben Stunde den höchsten Grad erreicht zu haben schien. Die Haut unter dem Papier war weifslich geworden und mit einem rothen Vorhof umgeben. Da das Brennen nachliefs und keine weitern Unannehmlichkeiten empfunden wurden, so blieb das Papier etwa drei Stunden liegen. Die Haut war mit kleinen Blasen bedeckt, welche sich während einer Nacht bedeutend vergröfserten, ohne jedoch den Umfang, wie ihn gewöhnlich die Blasen von Canthariden pflaster zeigen, zu haben. Als Verband wurde mit Talg bestrichene Leinwand aufgelegt, die Heilung ging nicht nur sehr langsam von Statten, sondern es zeigte sich sogar eine sehr anhaltende Nachwirkung, und nach reichlicher Eiterung heilte die Wunde erst nach zehn bis vierzehn Tagen.

Ein zweiter Versuch, wobei ich einen mit verdünnter

Salzsäure behandelten Balsam anwandte, gab ein ähnliches Resultat, nach zehn Minuten stellte sich ein lebhaftes Brennen ein und nach zwanzig Minuten wurde die Haut gereinigt. Es hatte sich ein weifser Fleck gebildet, und ringsum war die Haut geröthet. Blasen bildeten sich langsam, aber vollkommen aus.

Der salzsäurehaltige Auszug hinterliefs nach dem Verdunsten deutliche Krystalle, welche durch die geeigneten Reagentien als Salmiak erkannt wurden. Da der mit Salzsäure behandelte Balsam keinen Stickstoff mehr enthielt, so ist es klar, dafs die Wirksamkeit desselben nicht durch eine stickstoffhaltige organische Verbindung bedingt wird; diese rührt von einem, selbst bei niederer Temperatur ölig-flüssigen Körper her, welcher zu etwa 10 pC. in dem Gemische enthalten ist, der gröfste Theil desselben wird von einem krystallisationsfähigen Körper ausgemacht, welcher durchaus keine Wirkung auf die Haut zeigt. Er gehört seiner ganzen Natur nach zu den fetten Säuren, doch ist er weder mit Lipyloxyd, noch mit einem, die Stelle desselben vertretenden Körper verbunden. Für diese fette Säure schlage ich den Namen *Anacardsäure*, für den wirksamen Bestandtheil den Namen *Cardol* *) vor. Aufserdem finden sich dem Balsam noch einige färbende Körper in geringer Menge beigemengt, welche durch Zersetzung des Cardols entstanden sind und bei diesem beschrieben werden sollen.

1. *Anacardsäure.*

Um die Anacardsäure vom Cardol zu trennen, löst man das mit Aether aus den Fruchthüllen ausgezogene und mit Wasser gewaschene Gemenge beider in der fünfzehn- bis zwanzigfachen Menge Alkohol und digerirt die Lösung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, wodurch die Säure, zugleich mit einem Zersetzungsproducte des Cardols, welches ebenfalls saure Eigen-

*) Gebildet aus Anacardium und Oleum.

schaften besitzt, aufgenommen wird, während die Flüssigkeit die Reaction auf Lackmuspapier verliert und das Cardol in Lösung behält. Setzt man das Bleioxydhydrat in kleinen Portionen zu der Alkohollösung, so wird anfangs vorzüglich das Oxydationsproduct des Cardols gefällt und man nimmt einen Zeitpunkt wahr, in welchem sich die gebildete Bleiverbindung harzartig zusammenballt und in braunen Massen die Innenseite des Gefäfses überzieht, während die Flüssigkeit ihre Farbe fast verliert. Führt man dann mit dem Zusatz von Bleioxydhydrat fort, oder giefst man die geklärte Flüssigkeit nicht sogleich vom Bodensatz ab, so wird dieser wieder pulverig und die Flüssigkeit von Neuem stärker gefärbt. Achtet man einen Verlust an Anacardsäure nicht, so kann man diesen Zeitpunkt benutzen, um sich die weitere Reinigung zu erleichtern; da aber der braune Absatz immer noch ziemlich viel Säure enthält, so ist es zweckmäfsiger, keine Rücksicht darauf zu nehmen und sogleich die ganze Menge der Säure, sammt dem färbenden Körper auszufällen. Man trennt die Flüssigkeit von der Bleiverbindung und wascht diese mit starkem Alkohol, bis die ablaufenden Tropfen in Wasser keine Trübung mehr verursachen.

Das Bleisalz wird mit Wasser zu einer Milch angerührt, mit Ammoniumsulfhydrat zerlegt und die Lösung von anacardsaurem Ammoniumoxyd nach dem Absetzen vom Schwefelblei abgegossen. Man wascht letzteres noch einige Male mit wenigem Wasser aus und zersetzt die vereinigten Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure, worauf sich die Anacardsäure in weichen zusammenhängenden Massen abscheidet, welche nach einiger Zeit in der Kälte erstarren. Sie werden durch Decantation wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, wobei eingemengter Schwefel und Schwefelblei zurückbleiben.

Die mäfsig concentrirte, noch gefärbte Lösung wird mit Wasser vermischt, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt, darauf bis zum Kochen erhitzt und tropfenweise mit

Bleiessig vermischt, bis sich der färbende Körper zugleich mit einer nicht unbedeutenden Menge von Anacardsäure in Gestalt dunkler, öliger Tropfen absetzt. Nach etwa zwölf Stunden ist die Flüssigkeit klar und fast farblos; sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher eine fast schwarze, in Aether lösliche Bleiverbindung zurücklässt. Der alkoholische Auszug ist roth gefärbt, er wird wieder mit Wasser bis zur Trübung vermischt und bei Siedhitze, wie früher, mit Bleiessig behandelt, wobei sich von Neuem dunkle Harztropfen absetzen. Die geklärte Flüssigkeit wird mit der früheren vermischt, und wenn es die Mühe zu lohnen scheint, der Rückstand auf dieselbe Weise behandelt.

Um die letzte Spur der Färbung zu entfernen, kocht man die erhaltenen Flüssigkeiten kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt, worauf sich nach etwa zwölf Stunden auf dem Baryt eine braune Decke ablagert und die Lösung der Anacardsäure vollkommen wasserhell wird. Vor der Behandlung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd äufsert der kohlensaure Baryt diese entfärbende Eigenschaft nicht, denn das Gemisch der Säure mit dem Cardol kann anhaltend damit gekocht werden, ohne dafs selbst nach längerer Zeit die Intensität der Färbung abnimmt.

Die klare Lösung der Anacardsäure wird mit starkem Alkohol vermischt und im Sieden mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, welches in Alkohol gelöst ist, gefällt. Der vorherige Zusatz von Alkohol ist erforderlich, um das flockige Niederfallen des Bleisalzes, was das Auswaschen erschweren würde, zu verhindern. Man erhält auf diese Weise einen weifsen, pulverigen Niederschlag von anacardsaurem Bleioxyd, welcher nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt und mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird, worauf sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser, die Anacardsäure ölähnlich abscheidet, und sobald die letzten Antheile des Alkohols freiwillig verdunstet sind, in der Kälte krystallinisch

erstarrt. Die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt schwieriger, als die mit Schwefelsäure dargestellte und aufserdem haftet an ihr ein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch, welcher selbst in einige Salze mit übergeht, wefshalb die Abscheidung mit Schwefelsäure den Vorzug verdient.

Die Anacardsäure bildet eine weifse krystallinische Masse, welche bei 26° C. schmilzt und erst nach einiger Zeit in den krystallinischen Zustand zurückkehrt. Sie ist geruchlos und hat einen schwach aromatischen, später brennenden Geschmack, aber sie bringt keine Blasen auf der Haut hervor. Sie erträgt eine Erhitzung von 150°, ohne condensirbare Producte zu geben, aber schon bei 100° entwickelt sie einen eigenthümlichen Geruch, ohne dabei eine wesentliche Gewichtsveränderung zu erleiden. Ueber 200° erhitzt, wird sie unter Bildung eines ziemlich leichtflüssigen, öligen und farblosen Productes zersetzt, welches nicht näher untersucht wurde. Sie brennt mit heller, rufsender Flamme und erzeugt auf Papier Fettflecke. Sie ist schwerer wie Wasser. Bei längerer Berührung mit der Luft zerfliefst sie und entwickelt einen, ranzigem Fett vollkommen ähnlichen Geruch, und diefs geschieht schneller bei der durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säure, als bei der, welche mit Schwefelsäure dargestellt wurde. Von Aether und Alkohol wird sie leicht gelöst und die Lösungen röthen stark das Lackmuspapier.

Die krystallisirte Säure wurde mit vollkommen übereinstimmenden Resultaten analysirt, obgleich Portionen von verschiedener Bereitung angewandt wurden. Zu den Analysen I und II wurde sie geschmolzen, über Chlorcalcium getrocknet und mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt. Zur Analyse III wurde eine bei 60° getrocknete Säure angewandt.

I. 0,3052 Grm. gaben 0,839 Grm. Kohlensäure und 0,2522 Grm. Wasser.

II. 0,275 Grm. gaben 0,7556 Grm. Kohlensäure und 0,2272 Grm. Wasser.

III. 0,419 Grm. gaben 1,152 Grm. Kohlensäure und 0,347 Grm. Wasser.

Es wurden also in 100 Theilen gefunden :

	I.	II.	III.	berechnet nach $C^{44}H^{32}O^{7}$
Kohlenstoff	75,06	75,02	75,07	75,04
Wasserstoff	9,17	9,19	9,19	9,07
Sauerstoff	15,77	15,79	15,74	15,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus den Analysen des Blei- und Barytsalzes geht ferner hervor, dafs 2 At. Wasser durch 2 At. Basis vertreten werden können; demnach ist die Formel der wasserfreien Säure :

$$C^{44}H^{30}O^{5},$$

sie besteht in 100 Theilen aus :

Kohlenstoff	79,08
Wasserstoff	8,96
Sauerstoff	11,96
	100,00

und ihr Atomgewicht *) ist = 4179,68.

Die Formel der krystallisirten Säure ist :

$$C^{44}H^{30}O^{5} + 2\dot{H}$$

und ihr Atomgewicht : 4404,64.

Mit Basen bildet sie theils krystallinische, theils amorphe Verbindungen in bestimmten Proportionen, die neutralen Salze enthalten 2 At. Basis, doch ist in vielen Salzen nur 1 At. Wasser gegen eine Basis ausgewechselt, sie zeigt defshalb grofse Neigung, saure Salze zu bilden. Die wenigsten ertragen eine

*) C = 75,12 H = 12,48.

Erhitzung bis 100°, sie verlieren bei dieser Temperatur zwar nur sehr unbedeutend an Gewicht, aber sie entwickeln einen eigenthümlichen fettartigen Geruch.

Anacardsaures Kali. — Das neutrale Salz wird erhalten durch Eintragen von Anacardsäure in eine nicht zu starke Kalilauge, so lange erstere noch ohne Trübung gelöst wird. Durch Zusatz von vielem Wasser wird kein saures Salz abgeschieden, leitet man aber in die concentrirte Lösung einen Strom von Kohlensäure, so wird dadurch die Hälfte des im Salze enthaltenen Kalis in kohlensaures Salz verwandelt und ein saures Salz scheidet sich in weifsen Flocken ab. Um dieses vom gebildeten kohlensauren Kali zu trennen, wurde die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage über Schwefelsäure eingetrocknet und das zweifach anacardsaure Kali durch Aether ausgezogen, welcher es nach dem Verdunsten als weifse amorphe Masse zurückliefs, die sich leicht in Alkohol und in reinem Wasser löste, aber durch sehr geringe Mengen fremder Salze aus der letzteren Lösung wieder abgeschieden wurde. Die Formel:

$$\dot{K}^2\,C^{44}\,H^{30}\,O^5 + \dot{H}^2\,C^{44}\,H^{30}\,O^5$$

fordert 12,06 Kali, gefunden wurden 14,22, welcher Ueberschufs von einer Beimengung von neutralem Salz herzurühren scheint.

Anacardsaures Ammoniumoxyd wird erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak, wodurch ein dickflüssiges Liquidum entsteht. Im luftleeren Raume ausgetrocknet, verliert das Salz Ammoniak und bildet eine seifenartige, nicht krystallinische Masse, welche mit Wasser eine schleimige, trübe Flüssigkeit giebt; durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak wird diese wieder klar. Salmiak, selbst in geringer Menge der Lösung beigemischt, scheidet die Verbindung als Coagulum aus.

Anacardsaure Kalkerde. — In einer Lösung von Anacardsäure in Alkohol wird durch eine alkoholische Lösung von Chlorcalcium kein Niederschlag hervorgebracht, durch Zusatz

von Ammoniak entsteht ein gelatinöser, unter Umständen auch körniger Niederschlag. Ersterer trocknet zu bräunlichen, schwer zerreiblichen Stücken zusammen.

0,4968 Grm. des bei 60° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,166 = 33,41 pC. schwefelsaure Kalkerde. Diefs entspricht der Formel:

$$\dot{Ca}^2\ C^{44}\ H^{30}\ O^5 + 2\ \dot{H},$$

welche 33,38 pC. schwefelsauren Kalk fordert. Bei 100° getrocknet, gaben 0,489 Grm. 0,166 = 33,95 pC. schwefelsauren Kalk, die Formel:

$$\dot{Ca}^2\ C^{44}\ H^{30}\ O^5 + \dot{H}$$

fordert 34,13 pC., da aber dieses Salz bei 100° den schon erwähnten Geruch entwickelt, so ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob wirklich der Verlust von 1 At. Wasser Statt gefunden hat.

Anacardsaure Baryterde, durch doppelte Zersetzung von Chlorbarium mit anacardsaurem Ammoniumoxyd bereitet, bildet einen weifsen, während des Trocknens sich bräunenden Niederschlag.

0,322 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,1535 = 47,67 pC. schwefelsauren Baryt, die Formel:

$$\dot{Ba}^2\ C^{44}\ H^{30}\ O^5$$

fordert 47,82 pC. schwefelsauren Baryt.

Anacardsaures Eisenoxyd. — Vermischt man Eisenchlorid mit Anacardsäure, beide in alkoholischer Lösung, und zwar in dem Verhältnifs, dafs sich eine Verbindung =

$$2\ddot{Fe} + 3\ C^{44}\ H^{30}\ O^5$$

bilden kann, so wird durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak nicht alle Anacardsäure, an Eisenoxyd gebunden, niedergeschlagen; es bildet sich ein dunkelbrauner, harziger Absatz, welcher unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und nach dem Trocknen hart und leicht zerreiblich ist. Beim Verbrennen

hinterliefsen 0,3695 Grm. der bei 60° getrockneten Verbindung 0,0665 $\ddot{Fe}$ = 18,0 pC. Dieses entspricht der Formel : $\ddot{Fe}\dot{H}$, $C^{44}H^{30}O^5 + 2\dot{H} = 2\ddot{Fe}, 3C^{44}H^{30}O^5 + \ddot{Fe}\dot{H}^3 + 6\dot{H}$, sie fordert 18,14 pC.

Fügt man dem Gemenge von Anacardsäure und Eisenchlorid das Ammoniak nicht allmälig, sondern sogleich in der Menge zu, dafs die Säure dadurch neutralisirt wird, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, in welchem die beiden Wasseratome der krystallisirten Säure durch 2 At. Eisenoxyd vertreten zu seyn scheinen, aber durch Zusatz von noch mehr Ammoniak, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, wird diesem Salze wieder ein Theil der Säure entzogen, und bei einer hinreichenden Menge von freiem Ammoniak schien ein Salz mit doppelt so viel Eisenoxyd zu entstehen. — Es gelang jedoch nicht, diese Verbindungen rein darzustellen, es wurden stets Gemenge von beiden erhalten.

Anacardsaures Eisenoxydul. — Durch eine Lösung von anacardsaurem Ammoniumoxyd in Wasser, entsteht in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ein weifser Niederschlag, welcher an der Luft bald dunkler wird.

Anacardsaures Kobalt- und *Nickeloxydul* wurden durch doppelte Zersetzung der Chlormetalle mit anacardsaurem Ammoniumoxyd dargestellt, das erstere bildet einen flockigen violetten, das letztere einen weifsen Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd wird als weifser, schwerer, körniger Niederschlag erhalten, wenn eine siedende Lösung der Anacardsäure mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in Alkohol gefällt wird. Unter dem Mikroscop findet man ihn aus concentrisch strahligen Kügelchen bestehend, welche beim Zerdrücken in regelmäfsig gebildete, fächerförmige Stücke zerfallen. Dieses Salz erhält man ebenfalls durch Behandeln des folgenden Doppelsalzes mit Aether, oder mit siedendem Alkohol, dann aber weniger krystallinisch.

I. 0,4264 Grm. gaben 0,7376 Grm. Kohlensäure und 0,2085 Grm. Wasser.

0,6745 Grm. gaben 0,3705 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,457 Grm. gaben 0,798 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.

0,8115 Grm. gaben 0,4415 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Demnach sind in 100 Theilen enthalten :

	I.*)	II.	berechnet nach $C^{44}H^{30}O^{5}, Pb^{2}$
Bleioxyd	40,42	40,03	40,02
Kohlenstoff	47,23	47,68	47,43
Wasserstoff	5,43	5,51	5,37
Sauerstoff	6,92	6,78	7,18
	100,00	100,00	100,00.

Beim Aufbewahren färbt sich das anacardsaure Bleioxyd bald gelb und bekommt einen ranzigen Geruch.

Anacardsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd. — Die Darstellung dieses Doppelsalzes in krystallinischer Gestalt gelang mir in kälterer Jahreszeit, und zwar auf folgende Weise : Das Gemisch von Anacardsäure mit Cardol**), so wie es durch Ausziehen mit Aether aus den Anacardiumfrüchten erhalten war, wurde in einer hinreichenden Menge Alkohol gelöst und so viel Wasser hinzugefügt, als die Lösung, ohne getrübt zu werden, aufnehmen konnte. Sie wurde darauf mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in Alkohol gefällt, wodurch sich der gröfste Theil der Säure, zugleich mit dem färbenden Körper, als braune harzige Masse abschied. Diese ist im Wesentlichen ein Doppelsalz von anacardsaurem mit essigsaurem Bleioxyd.

*) Das zu I verwendete Salz war durch Fällen der Säure durch essigsaures Bleioxyd, das zu II durch Zerlegen des Doppelsalzes mit Aether erhalten.

**) Zweckmäfsiger jedoch wird man die gereinigte Säure anwenden.

In der geklärten, schwach gefärbten Flüssigkeit findet sich aufser dem überschüssigen Fällungsmittel das Cardol und zugleich eine gewisse Menge des Doppelsalzes, welches durch die frei gewordene Essigsäure in Lösung gehalten wird. In der Ruhe zersetzt sich diese Lösung, indem sich anacardsaures Bleioxyd vollkommen weifs und undeutlich krystallinisch abscheidet. Schneller und vollständiger erfolgt diese Zersetzung beim Kochen, doch bleibt immer ein Theil des Bleisalzes in der freien Essigsäure gelöst, weshalb auf diese Weise die Trennung des Cardols von der Anacardsäure nicht bewirkt werden kann. — Das braune amorphe Doppelsalz wird, zur Entfernung von anhängendem Cardol, einige Male mit Alkohol abgespült und darauf mit starkem Alkohol, welchem etwas Essigsäure beigemischt ist, bei gelinder Erwärmung digerirt. Man erhält eine trübe, stark gefärbte Lösung, welche an einen nicht zu kalten Ort gestellt wird, bis sie klar und nur noch schwach gefärbt erscheint. Sie wird vom Bodensatz abgegossen und einer stärkeren Kälte ausgesetzt, worauf das Salz in kugelförmigen, oft wallnufsgrofsen Gruppirungen von strahlig vereinigten Blättchen anschiefst, welche dem Cholesterin sehr ähnlich sehen. Sie sind vollkommen weifs, talkartig anzufühlen, haben Perlmutterglanz und verändern sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Mit der von diesen Krystallen abgegossenen Lauge wurde von Neuem der Rückstand digerirt und wiederholt auf dieselbe Weise verfahren, bis endlich keine Krystallisation mehr erhalten wurde.

Die Analyse des bei 50° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate :

0,8742 Grm. gaben 1,507 Grm. Kohlensäure und 0,437 Grm. Wasser.

0,6215 Grm. gaben 0,307 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In 100 Theilen des Salzes wurden also gefunden :

		berechnet nach $\dot{Pb}\overline{Ac} + \dot{Pb}, C^{44} H^{30} O^5, \dot{H}$
Bleioxyd	36,35	36,13
Kohlenstoff	47,07	46,71
Wasserstoff	5,55	5,50
Sauerstoff	10,94	11,66
	100,00	100,00.

Es ist demnach eine Verbindung von zweifach anacardsaurem Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd, was auch durch sein Verhalten zu Schwefelsäure, zu verschiedenen Lösungsmitteln und beim Erhitzen bestätigt wurde.

Von Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von Essigsäure zersetzt, in kaltem Alkohol ist es unlöslich, durch anhaltendes Waschen damit werden die Krystallblättchen auf den Flächen matt und beim Kochen scheidet sich neutrales Salz ab, indem Essigsäure in Lösung bleibt, welche ihrerseits wiederum ein wenig von dem Salze löst. Bei der Behandlung mit Aether scheidet sich essigsaures Bleioxyd ab und ein saures Salz wird gelöst, welches nach dem Verdunsten des Aethers als amorphe harzige Masse zurückbleibt und beim Vermischen mit Alkohol in neutrales Salz und in freie Säure zerfällt. Stellt man die ätherische Lösung verschlossen bei Seite, so scheidet sich ebenfalls das letztere Salz in kleinen Warzen und Körnern ab und diefs erfolgt sogleich bei Zusatz von Alkohol. In Wasser ist es unlöslich und beim Erwärmen damit verwandelt es sich in eine weifse, zähe Masse. Wird es für sich gelinde in einem Kölbchen erhitzt, so bläht es sich zu einer weifsen schaumigen Masse auf und giebt viel Essigsäure. Bei weiterem vorsichtigen Erhitzen geht die schaumige Masse zu einer farblosen öligen Flüssigkeit zusammen, welche in stärkerer Hitze sich bräunt und zersetzt.

Anacardsaures Silberoxyd. — In einer concentrirten Lösung der Anacardsäure erzeugt eine neutrale Silberlösung einen

weifsen, schweren, pulverigen Niederschlag, welcher bei zweihundertfacher Vergröfserung nichts deutlich Krystallinisches zeigt. Er ist löslich in Alkohol, vorzüglich bei Gegenwart einer freien Säure, wefshalb in einer verdünnten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd keine Fällung entsteht. Durch Zusatz von Ammoniak aber wird ein weifser flockiger Niederschlag erhalten. Der erstere Niederschlag färbt sich durch Einwirkung des Lichtes nur langsam und unbedeutend, ebenfalls der letztere, wenn sehr wenig Ammoniak zur Fällung angewandt wurde, kommt dieses aber im Ueberschufs hinzu, so wird das Salz schon während des Trocknens und im Dunkeln braun und nach einiger Zeit ganz schwarz. Zur Analyse wurde das Salz bei 80° getrocknet; bei 130° fing es an zersetzt zu werden, indem es zu einer schön stahlblauen Masse zusammenschmolz.

0,3457 Grm. gaben 0,7288 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

0,072 Grm. gaben 0,017 Grm. metallisches Silber.

Es sind also in 100 Theilen der Verbindung enthalten :

	Gefunden	berechnet nach $\dot{Ag}$, HO, C^{44} H^{10} O^4
Silberoxyd	25,37	25,25
Kohlenstoff	57,56	57,56
Wasserstoff	6,82	6,74
Sauerstoff	10,25	10,45
	100,00	100,00.

Das Schwarzwerden des durch überschüssiges Ammoniak gefällten Salzes ist durch Oxydation bedingt; nach dem Trocknen bei 80° gab ein solches Salz : 56,35 Grm. Kohlenstoff und 6,52 Grm. Wasserstoff, also 1 pC. Kohlenstoff und $^2/_{10}$ pC. Wasserstoff weniger, als die Formel verlangt. Die Analyse des durch sehr wenig Ammoniak gefällten und nicht schwarz werdenden Salzes gab den normalen Silbergehalt.

Es gelang mir nicht, einen Aether der Anacardsäure hervorzubringen; durch die concentrirte Lösung der Säure in starkem Alkohol, wurde bis zur Sättigung trockenes Chlorwasserstoffgas geleitet, darauf Wasser hinzugefügt und die ausgeschiedene Masse anhaltend mit Wasser gewaschen. Sie erstarrte bald in der Kälte und zeigte die unveränderten Eigenschaften der Anacardsäure. Das Resultat der Analyse ist bei den Analysen der Säure als Nr. III angeführt.

Von *concentrirter Schwefelsäure* wird die Anacardsäure mit Leichtigkeit und in Menge gelöst, und die Lösung bekommt eine schwach blutrothe Farbe. Durch Wasser wird sie jedoch verändert wieder abgeschieden, und läfst man die Schwefelsäure an der Luft sich mit Feuchtigkeit sättigen, so erhält man eine zähe Harzmasse, welche sich leicht in Ammoniak löst und durch Säuren in käsigen Flocken wieder abgeschieden wird.

Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht verwandelt die Anacardsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in eine schwammige, hellgelbe Masse, von aufserordentlicher Zähigkeit, so dafs sie sich in atlasglänzende Fäden ausziehen läfst. Die Salpetersäure wird dabei ebenfalls gelb gefärbt. Beim Erhitzen bildet sich unter starker Entwickelung von salpetriger Säure eine gelbe schaumige Masse, welche im Sieden nach und nach gelöst wird, während sich ölige, in der Salpetersäure niedersinkende Tropfen abscheiden, welche beim fortgesetzten Sieden ebenfalls gelöst werden. Wird der syrupförmige Rückstand einige Zeit bei Seite gesetzt, so erstarrt er zu einer breiartigen Masse von Krystallen. Bei stärkerem Erhitzen, wobei der Rückstand verkohlt, sublimiren ölige Tropfen, welche beim Erkalten krystallisiren. Sie schienen Korksäure zu seyn, doch erlaubte die geringe Menge der erhaltenen Krystalle nicht, sie einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen. — Die während der Behandlung mit Salpetersäure überdestillirende Flüssigkeit wurde mit Kali gesättigt, zur Trockne verdampft, mit Salpeter-

säure bis zur stark sauren Reaction vermischt und von Neuem einer Destillation unterworfen, worauf ölige Tropfen erhalten wurden, welche den charakteristischen Geruch der Buttersäure besafsen.

Die Anacardsäure liefert also bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Producte, wie die übrigen fetten Säuren und in ihren Verbindungen mit Basen findet ein ähnliches Verhältnifs, wie bei der Stearinsäure Statt; beide enthalten im krystallisirten Zustande 2 At. Wasser, welche entweder beide, oder von denen 1 Atom in den Salzen durch Basen ausgewechselt wird. Das relative Verhältnifs der Elementarstoffe dagegen stellt sie den harzigen Körpern näher, und hierfür spricht auch ihr Auftreten im freien Zustande, denn weder findet sie sich in dem Balsam der Anacardien an Lipyloxyd gebunden, noch wird dessen Stelle, wie ich anfangs vermuthete, durch das Cardol ersetzt. Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat sie aber mit der Oelsäure des Leinöls und für die nicht harzige Natur der Anacardsäure spricht auch der Umstand, dafs sie, ähnlich den übrigen Fetten, an der Luft ranzig wird, was bei der freiwilligen Zersetzung der Harze bis jetzt nicht beobachtet wurde.

Die Anacardsäure scheint sich demnach zunächst der Oelsäure anzuschliefsen.

2. *Cardol.*

In der Flüssigkeit, aus welcher die Anacardsäure durch Bleioxydhydrat abgeschieden wurde, ist das Cardol, gemengt mit einigen, an Ammoniak gebundenen Oxydationsproducten desselben enthalten. Um diese letzteren theilweise zu entfernen, kocht man die Flüssigkeit mit kleinen Mengen von Bleioxydhydrat, wobei sich unter Ammoniakentwickelung eine violette Bleiverbindung abscheidet und die filtrirte Lösung giebt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein nur noch wenig verunreinigtes Cardol von dunkelweinrother Farbe.

Zur weiteren Reinigung vermischt man die ziemlich concentrirte Lösung desselben bis zur Trübung mit Wasser, fügt dann eine wässerige Bleizuckerlösung hinzu, erhitzt bis zum Kochen und versetzt tropfenweise mit Bleiessig, bis die Flüssigkeit ihre Farbe fast verloren und sich ein brauner, fest an dem Glase hängender Absatz gebildet hat. Vermischt man die Lösung allein mit halbbasisch essigsaurem Bleioxyd, so wird sie oft ganz farblos, während ein violett gefärbter, pulveriger Niederschlag entsteht; der Niederschlag aber besteht gröfstentheils aus einer Cardolverbindung, wodurch ein grofser Verlust an Cardol herbeigeführt wird. Aus den entfärbten Lösungen wird das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt und durch theilweises Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser das Cardol erhalten.

Es bildet in kleinen Mengen ein gelbes öliges Liquidum, in gröfseren Mengen aber hat es noch immer eine röthliche Farbe, obgleich die farblose Flüssigkeit, welche man bei der Reinigung mit halbbasisch essigsaurem Bleioxyd erhält, zu beweisen scheint, dafs es im vollkommen reinen Zustande farblos erhalten werden mufs. — Es ist bei Gegenwart basischer Bleisalze jedoch so leicht oxydirbar, dafs die farblose Lösung sich schon während des Filtrirens schwach fleischroth färbt und nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag absetzt. Ist es von fremden Beimengungen gereinigt, so verändert es sich nur äufserst langsam, und selbst bei freiem Luftzutritt bemerkt man erst nach längerer Zeit eine Verdunkelung der Farbe.

Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und die Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. In der Kälte ist es geruchlos, beim Erwärmen entwickelt es einen schwachen, angenehmen Geruch. Das specifische Gewicht des Cardols ist = 0,978 bei 23° C.

Es ist nicht flüchtig, wird bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines ziemlich leichtflüssigen Liquiduns zersetzt und

brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Die Analysen wurden mit Cardol, welches bei 100° getrocknet und von verschiedener Bereitung war, ausgeführt, sie lieferten folgende Resultate:

I. 0,4472 Grm. gaben 1,3103 Grm. Kohlensäure und 0,3972 Grm. Wasser.

II. 0,268 Grm. gaben 0,786 Grm. Kohlensäure und 0,2368 Grm. Wasser.

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

			berechnet nach $C^{42} H^{31} O^4$
Kohlenstoff	80,00	80,08	80,04
Wasserstoff	9,86	9,80	9,81
Sauerstoff	10,14	10,12	10,15
	100,00	100,00	100,00.

Atomgewicht = 3911,92. Stickstoff, Schwefel oder Phosphor wurden nicht gefunden. Es hat demnach dieselbe Zusammensetzung, welche bereits von Schrötter*) für einen amorphen harzigen Körper aus den Braunkohlen von Oberhart gefunden wurde, doch sind die Eigenschaften beider so durchaus verschieden, dafs es unnütz seyn würde, hier eine vergleichende Zusammenstellung derselben zu geben, zumal da es Schrötter gelang, diesen Körper noch in zwei andere zu zerlegen.

Das Cardol verbindet sich mit Basen, doch ist sein Vereinigungsstreben nur äufserst gering, und die Verbindungen mit solchen Metalloxyden, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, werden dadurch reducirt.

Eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd bringt keinen Niederschlag in den Lösungen des Cardols hervor, basische Bleisalze erzeugen weifse Niederschläge, welche leicht

*) Annal. der Phys. u. Chem. Bd. LIX S. 51.

in Alkohol löslich sind und sich im feuchten Zustande in Berührung mit Luft schnell fleischroth und zuletzt rothbraun färben. Als Lösungsmittel mufs defshalb ein schwacher Spiritus, welcher vorher durch Kochen von aller Luft befreit wurde, angewandt und der Niederschlag im luftleeren Raume gewaschen und getrocknet werden. Ein unter diesen Vorsichtsmafsregeln mit halbbasisch essigsaurem Bleioxyd bereiteter und bei 60° getrockneter Niederschlag gab folgende analytische Resultate:

0,460 Grm. gaben 0,577 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

0,3547 Grm. gaben 0,2642 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In 100 Theilen wurden also gefunden:

		berechnet nach $\dot{Pb}\overline{Ac} + \dot{Pb}^3 C^{42} H^{31} O^4$
Bleioxyd	54,81	54,92
Kohlenstoff	34,25	34,02
Wasserstoff	4,20	4,18
Sauerstoff	6,74	6,88
	100,00	100,00.

Der Niederschlag ist demnach eine Verbindung von Cardolbleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd, und das Cardol geht ohne Wasserverlust in die Verbindung ein. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, dafs beim Uebergiefsen des Salzes mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden wird, und wascht man den Niederschlag mit Wasser, statt mit verdünntem Alkohol, so wird fortwährend Blei ausgezogen, und beim Verbrennen eines solchen Niederschlages wurden nur noch 40,71 pC. Bleioxyd gefunden. Demnach scheint es, als ob das essigsaure Bleioxyd nicht als neutrales, sondern als basisches Salz darin enthalten ist.

Beim Vermischen einer Cardollösung mit salpetersaurem Silberoxyd findet keine Reaction Statt, und beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich unverändertes Cardol wieder ab. Bei

Zusatz von Ammoniak entsteht ein heller flockiger Niederschlag, welcher sich aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzt, indem sich die Wände des Gefäfses mit einer Haut von reducirtem Silber überziehen. Durch Erwärmung wird diese Reduction sehr befördert.

Von *concentrirter Schwefelsäure* wird das Cardol leicht und mit intensiv rother Farbe gelöst, und läfst man die Schwefelsäure an der Luft sich mit Feuchtigkeit sättigen, so scheiden sich bräunlichgelbe Krusten ab, welche leicht zerreiblich und in Wasser fast unlöslich sind. Setzt man das zur Abscheidung nöthige Wasser bei guter Abkühlung auf einmal hinzu, so scheidet sich eine wenig gefärbte gummiartige Masse ab, welche in reinem Wasser vollkommen löslich ist. Die mit kohlensaurem Baryt gekochte Lösung enthält nur noch Spuren einer organischen Substanz. Schwefelsäurehaltiger Alkohol zieht aus der Barytverbindung einen Körper aus, welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels sich in harzigen Massen abscheidet und sich nach dem Trocknen leicht zu einem wenig gefärbten Pulver zerreiben läfst. — Eine gepaarte Schwefelsäure war nicht gebildet.

Die Einwirkung der *Salpetersäure* auf das Cardol ist verschieden, je nach der Concentration und der Temperatur, bei welcher sie aufeinander wirken. Durch eine mäfsig verdünnte Salpetersäure verwandelt es sich nach einiger Zeit in einen etwas dickflüssigen, lebhaft cochenillerothen Körper, welcher unlöslich in wässeriger Kalilauge und Ammoniak ist, er löst sich jedoch bei Zusatz von Alkohol, und durch essigsaures Bleioxyd entsteht ein violetter flockiger Niederschlag, welcher analog dem zu seyn scheint, welcher weiter unten bei der vollendeten Einwirkung des Kalis auf Cardol beschrieben werden soll.

Wird das Cardol auf eine Säure von 1,3 specifischem Gewicht getropft und alle Erwärmung vermieden, so findet eine fortwährende gelinde Gasentwickelung Statt und es bildet sich

eine ziegelrothe Masse, welche sich zuletzt in ein lebhaft zinnoberrothes Pulver verwandelt. Dieses ist nicht oder nur äufserst schwer in Alkohol löslich, Wasser zieht daraus fortwährend etwas aus, indem es sich gelb färbt und selbst bei sehr anhaltendem Waschen konnte dieser Körper nicht frei von Salpetersäureverbindungen erhalten werden. Erhitzt man das Gemisch von Cardol und Salpetersäure, so bildet sich unter stürmischer Entwickelung von salpetriger Säure ein orangerothes, schwammiges Harz, welches nach längerem Kochen von der Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst wird. Die Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack, durch Zusatz von Wasser wird ein gelbes weiches Harz ausgeschieden, und durch Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit schwacher Explosion verbrennt. Wird die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand stärker erhitzt, so scheint Korksäure zu sublimiren, und in der abdestillirten Flüssigkeit wurden die flüchtigen fetten Säuren nachgewiesen. — Ob aber die letzteren Producte nicht von einer geringen Menge beigemischter Anacardsäure herrühren, wurde nicht ausgemittelt, — jedenfalls war das angewandte Cardol nicht vollkommen rein. Mit einer mäfsig starken *Kalilauge* übergossen, verwandelt sich das Cardol sogleich in eine gelbliche zähe Masse, welche sich nach einiger Zeit darin auflöst. Bei Zutritt der Luft färbt sich die Lösung intensiv blutroth und erzeugt mit den meisten Erd- und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge. Die rothe Masse wurde einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt, darauf so weit wie möglich abgedampft und mit Alkohol digerirt, welcher eine prächtig roth gefärbte Kaliverbindung aufnahm und kohlensaures Kali zurückliefs. Die Lösung wurde im Sieden mit essigsaurem Bleioxyd, welches in Alkohol gelöst war, vermischt, wodurch noch etwas kohlensaures Bleioxyd gefällt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen violetten Niederschlag, welcher in reinem Alkohol wieder mit

intensiv rother Farbe gelöst und durch sehr wenig Ammoniak gefällt werden konnte. Die Analyse gab 62,8 Bleioxyd, 27,5 Kohlenstoff, 3,2 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff, doch wurde sie mit einer so geringen Menge der Verbindung angestellt, dafs ich es nicht versuchen darf, eine Formel dafür aufzustellen. Uebrigens spricht das erhaltene Resultat für eine Verbindung des Cardols mit 5 At. Bleioxyd, in welcher ersteres 1 At. Wasser verloren und 3 At. Sauerstoff aufgenommen hat.

Wird die Lösung des Cardols in Kali längere Zeit mit der Luft in Berührung gelassen, wobei man zugleich eine Erwärmung von 60 — 80° anwendet, so nimmt das Gemisch zuletzt eine mehr braunrothe Farbe an. Das noch freie Kali darin wurde mit Kohlensäure gesättigt, worauf sich eine braune harzige Verbindung in ziemlich festen Massen abschied, welche leicht durch Waschen mit Wasser von anhängendem kohlensaurem Kali gereinigt werden konnte. Sie wurde in Aether gelöst, dieser gröfstentheils abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher einen grofsen Theil desselben löste und eine schwarzbraune Kaliverbindung zurückliefs, von der sich noch etwas mehr bei der freiwilligen Verdunstung der letzten Antheile von Aether absetzte. Die Lösung in Alkohol zeigte einen ausgezeichneten Dichroismus, bei durchfallendem Lichte war sie dunkelrothbraun, bei auffallendem schön grün und vollkommen undurchsichtig. Zusatz von Kali zerstörte diesen Dichroismus nicht, durch Säuren wurde die Flüssigkeit dunkelgelb.

Essigsaures Bleioxyd erzeugte einen rothbraunen, nach dem Trocknen zimmtfarbenen Niederschlag, welcher sich leicht von einer hellgelben Flüssigkeit, welche durch basische Bleisalze weifs gefällt wurde, und in welcher noch etwas unzersetztes Cardol zu seyn schien, abfiltriren liefs. Der Niederschlag war unlöslich in Alkohol, aber löslich in Aether, und wurde durch Zusatz von Alkohol aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Er wurde, nachdem er bei 80° getrocknet war, analysirt.

0,5359 Grm. gaben 1,007 Grm. Kohlensäure und 0,2943 Grm. Wasser.

0,2615 Grm. gaben 0,114 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Es wurden also in 100 Theilen gefunden:

Bleioxyd	32,08
Kohlenstoff	50,96
Wasserstoff	6,05
Sauerstoff	11,47
	100,00.

Dieſs entspricht ziemlich nahe der Formel:

$$3\,Pb + 2\,C^{42}\,H^{30}\,O^{7},$$

sie fordert:

Bleioxyd	33,09
Kohlenstoff	49,91
Wasserstoff	5,92
Sauerstoff	11,08
	100,00.

Es war nicht hinreichendes Material vorhanden, um auch den an das Bleioxyd gebundenen Körper für sich analysiren zu können; doch ist zu erwarten, daſs er im freien Zustande noch 1 At. basisches Wasser enthält, und seine Bildung, ist dann einfach dadurch zu erklären, daſs sich das Cardol unter dem Einflusse der Alkalien mit eben so viel Sauerstoff verbindet, wie es schon besaſs:

$$C^{42}\,H^{29}\,O^{4} + 4\,O = C^{42}\,H^{30}\,O^{7} + H.$$

Vermischt man Cardol mit Bleioxydhydrat und läſst das Gemisch längere Zeit mit der Luft in Berührung, während man es bisweilen mit etwas Alkohol anfeuchtet, so bekommt das Bleioxydhydrat bald eine violette Farbe, und es scheinen sich dieselben Körper gebildet zu haben, welche so eben in ihren Bleiverbindungen beschrieben wurden. Siedender Alkohol wenig-

stens nimmt eine rothe Bleiverbindung daraus auf, während der gröfste Theil mit braunrother Farbe zurückbleibt.

Diese letzteren Zersetzungsproducte sind defshalb von Interesse, weil sie die rothe Farbe des aus den Anacardien ausgezogenen Gemisches von Cardol und Anacardsäure veranlassen; sie sind als Ammoniakverbindungen darin enthalten, und diese scheinen erst nach und nach zu entstehen, indem sehr gesunde und kräftige Früchte einen weit helleren ätherischen Auszug geben, wie alte oder verkrüppelte, und namentlich geben letztere eine sehr tief gefärbte Lösung. — Die Quelle der Ammoniakbildung scheint eine pulverige, sehr stickstoffreiche Substanz zu seyn, welche sich in den zelligen Räumen der Fruchthüllen zugleich mit dem Cardol und der Anacardsäure findet; sie wird von Wasser theilweise als schleimige Flüssigkeit gelöst und durch Erhitzen mit Kali entsteht viel Ammoniak.

Was endlich die *Wirkung* des Cardols auf die Haut anbetrifft, so übertrifft sie natürlich die des Gemisches mit Anacardsäure, so wie es mit Aether aus den Fruchthüllen ausgezogen wurde, um das Vielfache. Bei mehrfach abgeänderten Trennungs- und Reinigungsversuchen war ich wiederholt gezwungen, die Wirksamkeit desselben zu prüfen. Ich wählte dazu, wie früher, Stellen auf dem unteren Theile der Brust, bestrich sie mit Cardol und legte ein Stückchen Löschpapier darauf. Durch etwa zwölf Versuche gelangte ich zu dem Resultate, dafs die Wirkung des Cardols dieselbe bleibt, es mag allein mit Bleioxydhydrat von der Anacardsäure getrennt, oder aus seiner Bleiverbindung abgeschieden seyn; die Oxydationsproducte des Cardols aber haben jede Wirkung verloren. Nach drei bis sieben Minuten stellte sich ein lebhaftes Brennen ein, und obgleich die Haut dann alsbald gereinigt wurde, so bildete sich doch ein weifser Fleck, und nach etwa sechs bis acht Stunden eine Blase, welche mit einem weifslichen Liquidum angefüllt

war. Die Heilung ging langsam vor sich, und nie wurden unangenehme Nebenwirkungen, wie sie bisweilen bei Anwendung von Cantharidenpflaster Statt finden, bemerkt. Es wäre von Interesse gewesen, auch die Wirkung des Cardols bei längerer Berührung mit der Haut zu prüfen, doch fühlte ich mich nicht veranlafst, die Untersuchung auch in dieser Richtung zu vervollständigen, der practische Arzt wird am besten Gelegenheit haben, Versuche hierüber anzustellen. — Um aber einen Mafsstab für die Wirkung zu haben, stellte ich einen Gegenversuch mit Cantharidin an; es war mit einem Tropfen Oel zu einer breiartigen Masse angerieben und wurde auf gleiche Weise wie das Cardol auf die Haut gebracht. Die erste Wirkung zeigte sich nach 4½ Minuten, und nach zehn Minuten wurde die Haut gereinigt. Nach etwa acht bis neun Stunden zeigte sich die erste blasenartige Anschwellung, und nach zehn Stunden war eine vollkommen ausgebildete Blase vorhanden. Sie wurde etwas gröfser wie die vom Cardol und unterschied sich wesentlich von diesen, indem letztere stets mit einer weifslichen, etwas eiterartigen Flüssigkeit angefüllt waren, während der Inhalt der durch Cantharidin erzeugten aus wasserhellem Serum bestand. Aufserdem heilte die durch Cantharidin erzeugte Wunde sogleich nachdem sich die Blase ihres Inhalts entleert hatte, während die Nachwirkung bei Anwendung von Cardol stets deutlich hervortrat.

Zur Anwendung für medicinische Zwecke ist die vollkommene Reinheit des Cardols durchaus unnöthig; die Anacardiumfrüchte brauchen nur, nachdem sie von den Kernen befreit sind, zerquetscht, mit Alkohol ausgezogen und der Auszug mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt zu werden, bis keine Reaction auf Lackmus mehr wahrgenommen wird. Von der filtrirten Flüssigkeit wird dann der Alkohol gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand in einem schmalen Cylinder mit warmem Wasser vermischt, worauf sich das Cardol als ölige Schicht abscheidet,

welche leicht mit einer Pipette in ein anderes Gefäfs übergefüllt werden kann.

Man erhält auf diese Weise ein Arzneimittel, welches bei einem verhältnifsmäfsig billigen Preise in der Schnelligkeit der Wirkung dem theuren Cantharidin durchaus nicht nachsteht und aufserdem den Vortheil einer länger dauernden Nachwirkung gewährt.

Ueber einige Platincyanverbindungen;

von *Bernard Quadrat.*

Leopold Gmelin war der Erste, welcher die Existenz einer Platincyanverbindung dargethan hat. Das Platincyankalium war diese Verbindung, die ausgezeichnet durch ihren Dichroismus, dem Entdecker zu Ehren, das Gmelin'sche Kalisalz benannt wurde. Er stellte dasselbe aus Blutlaugensalz und Platinschwamm durch gelindes Glühen und nochmaliges öfteres Umkrystallisiren in seiner chemischen Reinheit dar, und machte auf einige Verbindungen der schweren Metalle, die durch wechselseitige Einwirkung derselben entstehen, aufmerksam *).

Rammelsberg befafste sich mit der Untersuchung des Gmelin'schen Kalisalzes und erhielt dieselben Resultate wie Gmelin **).

Die Kaliumplatinsesquicyanürverbindung unterzog Knop der Analyse ***).

J. W. Döbereiner entdeckte das Platincyanür, den Platin-

*) L. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie Bd. I. S. 1456.

**) Poggendorff's Annal. zweite Reihe Bd. XII S. 136.

***) Annal. der Chemie Bd. XLIII S. 111.

cyanwasserstoff und unterwarf diese, so wie die Quecksilberverbindungen, einer näheren Untersuchung *).

In neuester Zeit beschäftigten sich Knop und Schnedermann, so wie Rammelsberg, mit der Feststellung der Constitution einiger Platincyanverbindungen.

In der Absicht die bisher nicht bekannten, dem Gmelin'schen Kalisalze analogen Verbindungen zu untersuchen, stellte ich das Gmelin'sche Kalisalz nach einer anderen als der Gmelin'schen Methode dar, dessen Analyse eine von dem Gmelin'schen Kalisalze verschiedene Zusammensetzung ergab.

Zur Bestätigung der Existenz des Gmelin'schen Kalisalzes, wurde dasselbe nach seiner Methode dargestellt und dasselbe Resultat der Zusammensetzung erhalten.

Die Untersuchung dieses Kalisalzes und der zweiten Reihe von Platincyanverbindungen machen den Gegenstand vorliegender Arbeit aus, welche ich in Redtenbacher's Laboratorium ausführte.

Kaliumplatincyanür.
(Gmelin'sches Kalisalz.)

Bringt man ein inniges Gemenge von entwässertem Blutlaugensalze und Platinschwamm in einer Porcellanschale zum schwachen Glühen, so tritt das Platin mit dem Cyankalium des Blutlaugensalzes in eine Verbindung, die man aus der geglühten Masse sehr schön krystallisirt erhält.

Bringt man nämlich die halbgeflossene schwarze Masse mit Wasser in Berührung, so löst sich die Verbindung auf, und nach Zusatz von Weingeist, zur Abscheidung des Blutlaugensalzes, schiefsen beim Verdampfen der Lösung sehr grofse Krystalle an, deren einer oft die ganze Breite des Krystallisirgefäfses einnimmt.

*) Annal. der Chemie Bd. XVII S. 250.

Das durch die erste Krystallisation erhaltene Salz enthält noch kohlensaures Kali, welches sich nur schwer durch wiederholtes Krystallisiren gänzlich beseitigen läßt.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieb Gmelin in seinem Handbuche der theoretischen Chemie Bd. I. S. 1456.

Die Analyse dieses Salzes bestätigt die Richtigkeit der von Gmelin aufgestellten Formel.

Es gaben mir:

0,742 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes mit Schwefelsäure geglüht und sodann ausgewaschen, 0,382 Grm. Platin = 51,48 pC. Platin und 0,343 Grm. schwefelsauren Kalis, was 20,75 pC. Kalium entspricht.

Der Verlust ist der Cyangehalt des Salzes = 27,77 pC. Cyan.

Die Menge des Krystallwassers beträgt 12,67 pC. (3 Atome = 12,4 pC.).

1,688 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° C. 0,214 Grm. Wasser.

Jedoch lassen sich nicht durch eine Hitze von 100° die letzten Antheile des Krystallwassers entfernen, denn

0,816 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 180° 0,001 Grm., was 0,12 pC. beträgt.

Es resultirt nach Abzug des Krystallwassers für das Kalisalz folgende procentische Zusammensetzung:

	Versuch	Rammelsberg	Rechnung		
Pt	51,55	50,49	51,98	Pt	1233
K	20,77	20,99	20,62	K	488,9
Cy	27,68	28,52	27,40	Cy_2	650
					2371,9 gefunden 2395.

Die Schwierigkeit der Darstellung eines reinen Gmelin'schen Kalisalzes in hinreichender Menge war der Grund, warum diese Reihe von Verbindungen nicht näher untersucht wurde. Es

unterliegt keinem Zweifel, dafs die übrigen Verbindungen eine dem Kalisalze analoge Zusammensetzung besitzen. Ich gehe demnach zu der zweiten, in gewisser Beziehung interessanteren Reihe von Platincyanverbindungen über und beginne mit dem Kalisalze, welches als Grundlage der Bereitung der anderen Salze diente.

Kalisalz.

Dieses Salz wurde nach folgender Methode bereitet: Eine Lösung von Platin in Königswasser durch Abdampfen und Erhitzen bis zur Schmelzhitze des Zinns in Platinchlorür verwandelt, wurde in einen Ueberschufs einer frisch bereiteten Lösung von Cyankalium eingetragen. Die farblose erhaltene Lösung wurde filtrirt und zur Krystallisation abgedampft, sie lieferte nach kurzer Zeit das Kalisalz in kleinen, schön gelben Krystallen, welche beim ersten Anschiefsen fast chemisch rein waren, wenn man eine rasche Krystallisation eintreten liefs. Besonders schön und leicht krystallisirte es, wenn bei der Darstellung ein Ueberschufs von Cyankalium angewendet wurde. Trägt man in eine Cyankaliumlösung einen Ueberschufs von Platinchlorür ein, so erhält man viel schwieriger Krystalle des Kalisalzes. In beiden Fällen, mag man einen Ueberschufs von Cyankalium oder Platinchlorür anwenden, entwickelt sich beim Abdampfen Blausäure.

Aufser dieser Darstellungsart gelingt es auch, direct aus Platinchlorid und Cyankalium, wiewohl verunreinigt mit Kaliumplatinchlorid, das Kalisalz zu erhalten.

Eine andere Darstellungsart beruht darauf, dafs man das unreine Kalisalz mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und mit Zusatz von Wasser so lange kocht, bis sich Platincyanür als ein gelber gelatinöser Körper ausscheidet, den man aussüfst, in Cyankalium auflöst und zur Krystallisation eindampft; doch liefert diese Methode kein sehr reines Präparat. Durch einma-

liges Umkrystallisiren der, nach der ersten Darstellungsmethode erhaltenen Krystalle, gelingt es, das Kalisalz ganz rein zu erhalten, indem das allenfalls vorhandene Chlorkalium erst dann aus der Mutterlauge anschiefst, wenn sie blofs mehr Spuren des Kalisalzes enthält.

Bei der ersten Darstellung begnüge man sich im Anfange, kleine Krystalle zu erhalten, was man erzielt, wenn die Lösung so weit abgedampft wird, dafs sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei gesteht. Durch's Pressen zwischen Papier, Auflösen in Wasser und langsames Verdampfen der Lösung an der Luft, erhält man 2 — 3 Zoll lange, ½ — 1 Linie starke Krystalle.

Auf diese Weise rein dargestellt, enthält das Salz Krystallwasser. Zu dessen Bestimmung wurden 0,9305 Grm. lufttrockene Substanz einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, wobei sich ein Gewichtsverlust von 0,1315 Grm. = 14,13 pC. Wasser ergab. Ein zweiter Versuch gab auf 0,7875 Grm. Substanz einen Gewichtsverlust von 0,1105 Grm. = 14,03 pC. Ein dritter auf 0,3475 Grm. Salz 0,0485 Grm. = 13,95 pC.

Der mittlere procentische Durchschnitt 14,03 pC. Wasser = 18 Atomen.

Doch liefs sich durch eine Temperatur von 100° nicht alles Wasser entfernen, bei 120° gingen 0,355 pC. Wasser fort, und dennoch ergab das bei 120° getrocknete Salz bei der Verbrennung einen Wassergehalt von 1,616 pC. Im Ganzen beträgt das Krystallwasser 15,98 pC. = 21 Atomen, die 15,85 pC. verlangen.

Das Atomgewicht des Kalisalzes wurde zuerst mittelst Salmiak genommen, da aber die Salmiakdämpfe stets kleine Antheile von Platin fortrissen und dadurch die Platinbestimmung ungenau machten, da ferner durch das Glühen das entstandene Chlorkalium sich partiell verflüchtigte, so wurden die folgenden Atomgewichte mit Schwefelsäure bestimmt.

Das bei 100° getrocknete Salz (das noch 1,95 pC. Wasser enthielt) wurde im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen und geglüht; dieses wurde so oft unter nachfolgendem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak wiederholt, als noch ein Gewichtsverlust Statt fand. Durch Digestion mit Wasser wurde das schwefelsaure Kali entfernt und das Platin bestimmt.

0,299 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,143 Grm. Platin = 47,82 pC. und 0,151 Grm. schwefelsauren Kalis = 22,67 pC. Kalium.

Ein zweiter Versuch gab auf 0,539 Grm. Substanz 0,254 Grm. Platin = 47,12 pC. Platin und 0,275 Grm. schwefelsauren Kalis = 22,89 pC. Kalium.

Ein dritter auf 0,799 Grm. Salz 0,380 Grm. Platin = 47,55 pC. Platin.

Der Kohlenstoff des Cyans wurde durch eine Verbrennung ermittelt.

0,4355 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,200 Grm. Kohlensäure und 0,0085 Grm. Wasser.

Zieht man 1,95 pC. Wasser von der ursprünglichen Menge des Salzes ab, so resultirt eine Kohlenstoffmenge = 12,78 pC., hierzu die entsprechende Menge des Stickstoffs mit 14,91 pC. berechnet, stellt sich der Cyangehalt mit 27,69 pC. heraus.

Die angeführten Analysen des Salzes ergaben für das wasserfreie :

	I.	II.	III.		Rechnung	
Pt	48,77	47,89	48,49	Pt	6165	48,62
K	23,12	23,26	„	K_6	2933,4	23,18
Cy	27,69	„	„	Cy_{11}	3575	28,09
					12673,4	gefunden 12740.

Das Kalisalz schießt in dünnen, langen, vierseitig prismatischen Krystallen an; bei durchfallendem Lichte sind sie gelb, bei auffallendem aber lebhaft blau. Sie unterscheiden sich vom

Gmelin'schen Salze, welches mehr einen Stich in's Grüne besitzt. An der Luft verwittert es sehr leicht, besonders bei der Sommertemperatur, wird weifs, und längere Zeit der Einwirkung der Luft überlassen, färbt es sich blafs rosenroth, was auch Statt findet, wenn es früher bei 100° getrocknet wurde. Beim Erhitzen wird es weifs, hierauf gelb, schmilzt und zersetzt sich dabei. In warmem Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt es beim Erkalten zum Theil heraus. In Alkohol und Aether ist es löslich, doch nicht in dem Grade, wie in Wasser. Durch concentrirte Schwefelsäure wird bei der Kochhitze derselben gelbes Platincyanür abgeschieden, was stets schwefelsaures Kali mit sich reifst, das sich durch Waschen mit Wasser nicht entfernen läfst. Mit Quecksilberoxydul und Oxydsalzen giebt es einen weifsen Niederschlag, wird jedoch von dem Quecksilberoxydulsalze (dem salpetersauren) ein Ueberschufs zugegeben, so erfolgt ein starker smalteblauer Niederschlag, welche Reaction die empfindlichste auf Platincyanverbindungen ist. Ein Gewichtstheil Kalisalz ist in drei Gewichtstheilen Wasser von 16° Temperatur löslich.

Natronsalz.

Versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol, so erhält man einen in Wasser und Säuren unlöslichen grünen Niederschlag von Platincyankupfer. Wird dieses Kupfersalz in Wasser vertheilt und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so scheidet sich Kupferoxyd ab und die Flüssigkeit enthält Platincyannatrium. Durch Filtriren wird das Kupferoxyd entfernt, worauf beim Abdampfen das Natronsalz aus der Flüssigkeit in grofsen Krystallen anschiefst. Um ein von kohlensaurem Natron reines Salz zu erhalten, ist es gut, das Kupfersalz vorwalten zu lassen. Stets findet bei der Darstellung eine Abscheidung eines rothbraunen Körpers Statt.

Das Salz krystallisirt in grofsen farblosen Krystallen, die mit denen des kohlensauren Natrons isomorph sind. Im Wasser löslich, verliert es durch Erhitzen bis 100° C. 19,35 pC. (21 At.) Wasser, wird undurchsichtig weifs; bei 120° verliert es neuerdings 2,21 pC. (7 At.), im Ganzen 21,56 pC. = 28 At. Krystallwasser.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurden 0,618 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz mit Schwefelsäure zu wiederholten Malen durchgeglüht, bis kein Gewichtsverlust mehr Statt fand. Mit Wasser wurde das schwefelsaure Natron ausgezogen, welche Lösung abgedampft und geglüht 0,271 Grm. schwefelsaures Natron gab, was einem Gehalt von 14,76 pC. Natrium entspricht. Das vom schwefelsauren Natron getrennte Platin wog 0,332 Grm. = 53,72 pC. Platin. Die Menge des Cyans giebt der Verlust = 31,52 pC.

	Versuch		Rechnung	
Pt	53,72	Pt_5	6165	53,68
Na	14,76	Na_6	1747	15,18
Cy	31,52	Cy_{11}	3575	31,14
			11487	gefunden 11475.

Die Reactionen dieses Salzes sind übereinstimmend mit denen des Kalisalzes.

Ammoniaksalz.

Durch Zusammenbringen der Lösungen von Platincyankalium und schwefelsaurem Ammoniak gelingt es sehr leicht, die Ammoniumverbindung darzustellen. Durch Eindampfen zur Trockene und Digestion mit Alkohol erzielt man die Abscheidung des schwefelsauren Kalis und überschüssigen Ammoniaksalzes. Durch Verdampfen der alkoholischen Lösung erhält man feine nadelförmige Krystalle von citrongelber Farbe, die einen starken diamantähnlichen Glanz besitzen und in's lavendelblaue, violette, selbst rosenrothe sich neigen.

Im Wasser sind sie sehr löslich, die Lösung ist farblos; beim Trocknen werden sie braun, wobei jedoch keine Zersetzung eintritt.

0,4163 Grm. Salz bei 100° getrocknet gaben 0,2593 Grm. Platin = 56,21 pC.

Ferner wurden durch die Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali auf 0,784 Grm. Salz 0,428 Grm. Kohlensäure und 0,183 Grm. Wasser erhalten.

Die gefundene Menge der Kohlensäure ergiebt 14,89 pC. Kohle, welche mit der äquivalenten Menge Stickstoff 17,37 pC. einen Gehalt von 32,26 pC. Cyan ergeben.

Das Ammonium kann man aus der bei der Verbrennung erhaltenen Menge Wassers berechnen.

0,183 Grm. Wasser entsprechen auf 100 Theile berechnet 2,59 pC. Wasserstoff, der mit 9,09 pC. Stickstoff 11,68 pC. Ammonium liefert. Aus dem Verluste berechnet, würde der Ammoniumgehalt 11,53 pC. betragen.

Die procentische Zusammensetzung stimmt am nächsten mit der Formel : $Pt_5\ (NH_4)_6\ Cy_{11}$.

Pt	56,21	Pt_5	6165	55,6
NH_4	11,68	$(NH_4)_6$	1350	12,2
Cy	32,11	Cy_{11}	3575	32,2
			11090	gefunden 10970.

Barytsalz.

Bringt man das Kupfersalz mit Aetzbaryt und Wasser in Berührung, bei der Kochhitze des letzteren, so scheidet sich Kupferoxyd ab und an die Stelle des Kupfers tritt Barium. Durch Einleiten von kohlensaurem Gas und nachheriges Erwärmen sondert sich der überschüssige Aetzbaryt ab und man erhält eine farblose Flüssigkeit, aus der durch Verdampfen das Barytsalz krystallisirt

Die Krystalle sind luftbeständig, oft reichlich zwei Linien lang und über eine halbe Linie breit. Sie sind nach Hauer's Messung (siehe: Ueber das Schillern der Krystallflächen von W. Haidinger, dessen Güte ich diese und die folgenden krystallographischen Daten verdanke) mit dem Reflexionsgoniometer auf ein rhombisches Prima von 100° und 80°, und seine zwei rechtwinkeligen Diagonalen zu bringen. Aber die Flächen sind so unregelmäfsig vergröfsert, dafs gewöhnlich einer breiteren mehr ausgedehnten, eine parallele weniger ausgedehnte entspricht. Die Enden sind durch schiefe, nicht parallel stehende und senkrecht gegeneinander gestreifte Flächen begrenzt, aber für die genaue Ausmittelung der durch die Flächenstellung überhaupt angedeuteten gyroidischen und zugleich polarischen Hemiedrie des orthotypen Systems sind diese Krystalle doch nicht genügend. Desto schöner und lebhafter ist die Erscheinung des herrlichen Blau, welches unter Verhältnissen dem Kalisalz genähert, doch wieder in vieler Beziehung abweichend, aus den übrigens blafsgelben Krystallen oberflächlich zurückgeworfen erscheint. Beim Kalisalz waren es die Endflächen, hier sind es die Seitenflächen der Prismen, die das Blau zeigen. In einer bestimmten Richtung gegen das Licht gehalten, sind die Krystalle von einem wundervollen, reichen, zeisiggrünen Lichtschein erfüllt.

Im Wasser ist das Barytsalz etwas schwerer löslich. Ein Gewichtstheil lufttrockenes Salz löst sich in 33 Theilen Wasser von 16° C. auf. Im kochenden leicht löslich, krystallisirt es beim Erkalten der Flüssigkeit heraus. Beim Erhitzen wird es weifs, dann bräunlich.

2,5475 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,197 Grm. = 7,73 pC. = 12 At. Wasser, und bei 140° nochmals 0,178 Grm. = 6,98 pC. = 10 Atome. Im Ganzen 22 Atome Krystallwasser, die 14,82 pC. erheischen. Der Versuch giebt 14,72 pC.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurden 0,5025 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes mit Salpetersäure durchgeglüht, der geglühte Rückstand mit Salpetersäure und Wasser behandelt. Das hierdurch vom salpetersauren Baryt getrennte Platin wog 0,2065 Grm. = 41,1 pC. Platin.

Der Bariumgehalt des Salzes wurde mit Schwefelsäure bestimmt und dabei 0,295 Grm. schwefelsauren Baryts gefunden. Es ergiebt sich aus dem schwefelsauren Baryt ein Bariumgehalt des Salzes = 34,5 pC.

Der Cyangehalt resultirt mit 24,4 pC. aus dem Verluste.

Pt	41,1	Pt_5	6165	41,4
Ba	34,5	Ba_6	5128,8	34,5
Cy	24,4	Cy_{11}	3575	24,1
			14868,8	gefunden 15000.

Kalksalz.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Kupfersalz benutzt, indem es mit Aetzkalk im Ueberschusse so lange gekocht wurde, bis sich alles Kupfer der oben angeführten Verbindung als Kupferoxyd abgeschieden hatte. Durch Filtriren wurde der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, in welche sodann ein Strom von kohlensaurem Gas geleitet wurde. Der abgeschiedene kohlensaure Kalk wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, worauf das Kalksalz in gelbgrünen Schuppen anschofs.

Im Wasser ist es leicht löslich, beim Erwärmen bis 100° verliert es sein Krystallwasser, wird anfangs rosenroth, dann röthlich weifs und zuletzt ganz weifs.

0,4595 Grm. lufttrockenen Kalksalzes verloren bei 140° 0,094 Grm. Wasser = 20,44 pC. = 27 At. Krystallwasser.

(Merkwürdig ist bei diesem, sowie bei den anderen Salzen die auffallend grofse Menge der Atome des Krystallwassers.)

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurden 0,9585 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz mit Salpetersäure und nachherigem Zusatze von kohlensaurem Ammoniak wiederholt durchgeglüht, die erhaltene Masse mit Salzsäure ausgezogen, das Platin abfiltrirt, geglüht und gewogen. Die Platinmenge wog 0,524 Grm. = 54,7 pC. Platin.

Die salzsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt, wurde mit Oxalsäure versetzt; der erhaltene oxalsaure Kalk, durch Glühen und Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk verwandelt, dessen Gewicht = 0,3066 Grm. war, was einem Gehalte von 13,0 pC. Calcium entspricht.

Der Cyangehalt resultirte aus dem Verluste mit 32,3 pC.

Pt	54,7	Pt_5	6165	54,8
Ca	13,0	Ca_6	1500	13,3
Cy	32,3	Cy_{11}	3575	31,8
			11240	gefunden 11270.

Dampft man eine Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschusse von Chlorcalcium ein, so schiefsen beim Erkalten grüne Krystalle an, die im Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliefsen. Trocknet man sie bei 100°, so werden sie hochroth, mit einem Stich in's Blaue. Dieselben sind wahrscheinlich eine Verbindung von Platincyancalcium mit Chlorcalcium; doch führten unternommene Analysen zu keiner genügenden Formel, weshalb die procentischen Resultate hier nicht mitgetheilt werden.

Magnesiasalz.

Versetzt man eine Lösung von Platincyanbarium mit schwefelsaurer Magnesia im Ueberschusse, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab und die Flüssigkeit enthält, aufser dem Ueberschusse von schwefelsaurer Magnesia, das dem Barytsalze entsprechende Magnesiasalz.

Durch Eindampfen bis zur Trockene und Ausziehen mit

einer Mischung von Alkohol und Aether, gelingt die Abscheidung der schwefelsauren Magnesia vollständig.

Die alkoholische Lösung liefert beim langsamen Verdunsten sehr schön ausgebildete Krystalle.

Eine zweite Darstellungsmethode, die viel früher zum Ziele führt, beruht auf der Zersetzung des Kalisalzes durch schwefelsaure Magnesia. Das Kalisalz in Wasser gelöst, wird mit der Lösung des Bittersalzes zur staubigen Trockene verdampft, mit Aetheralkohol digerirt. Die erhaltene Lösung setzt beim Verdampfen das Magnesiasalz ab.

Die Krystalle sind nach Springer's Bestimmung (Haidinger's Abhandlung) quadratische Prismen, einige davon mit einer diagonalen Pyramide combinirt, deren Axenkanten nahe 126°21′, die Kanten an der Basis nahe 79°18′ betragen. Aufserdem finden sich noch in schmalen Flächen die der ersten Pyramide P parallele flachere Pyramide $^1/_3$ P, ferner ein Zirkonoid zwischen den Flächen P und ∞ P′, endlich in schmalen Abstumpfungen das parallele Prisma ∞ P.

Dünne Krystalle sind häufig in Rosen gruppirt, die in allen Richtungen zugleich der Beobachtung dargeboten, die mannichfaltigsten karminrothen Farben im durchfallenden und grüne und blaue metallische Farben im zurückgeworfenen Lichte zeigen.

Einige Tropfen der Auflösung des Salzes auf einem Uhrglase rasch verdampft, geben einen grünen, metallisch glänzenden Ueberzug, der durchsichtig roth ist.

Die Krystalle werden durch eine Temperatur von 35° C. verändert, die Form bleibt, die Farbe aber wird ein blasses Gelb; eine Temperatur von 100° wandelt das blasse Gelb in Weifs um. Etwas befeuchtet, wird die Oberfläche wieder metallisch glänzend und der Körper roth, doch in neuer individueller Anordnung.

In Wasser sind sie sehr löslich und die Auflösung ist beinahe ganz farblos (schwach gelblich). Ein Gewichtstheil luft-

trockenes, krystallisirtes Magnesiasalz ist in 3,4 Theilen Wassers von 16° C. löslich.

In gröfseren Gefäfsen mit breiter Oberfläche sieht man bei etwas schnellerem Fortgange der Verdampfung mit Bewunderung aus der nahe farblosen Flüssigkeit die hochrothen Krystalle in regelmäfsig gruppirten, rosenförmigen Zusammenhäufungen sich absetzen, deren äufsere fast horizontal liegende Individuen ihre metallisch glänzenden Seitenflächen zeigen, während man an den, der senkrechten Lage genäherten mittleren Krystalle dem Lasurblau der Endflächen begegnet.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden 0,444 Grm. lufttrockenen Salzes bei 100° C. getrocknet, der Gewichtsverlust betrug 0,083 Grm. = 18,69 pC. (11 Atome). Jedoch kann man bei der Kochhitze des Wassers nicht alles Krystallwasser entfernen, das bei 100° getrocknete Salz enthielt noch, wie die nachfolgende Verbrennung ergiebt, 14,57 pC. = 8 At. Wasser.

Zur quantitativen Ermittelung der Bestandtheile wurden 0,583 Grm. bei 100° getrockneter Substanz mit Schwefelsäure durchgeglüht, das Platin durch Auswaschen mit Wasser von der schwefelsauren Bittererde geschieden, es wog 0,288 Grm. = 49,40 pC., im wasserfreien Salze = 57,82 pC. Platin.

Das Magnesium wurde aus einer anderen Quantität Salz bestimmt.

0,643 Grm. Substanz gaben nach derselben Methode und sodann mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak behandelt, 0,214 Grm. phosphorsaurer Bittererde = 7,46 pC. Magnesium, was für das wasserfreie Salz 8,7 pC. Magnesium beträgt.

Der Cyangehalt des Salzes wurde aus dem bei der Verbrennung erhaltenen Kohlenstoffe berechnet.

0,343 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,050 Grm. Wasser = 14,57 pC. Wasser und 0,169 Grm. Kohlensäure = 13,44 pC. Kohlenstoff, hierzu die entsprechende Stickstoffmenge mit 15,67 pC. gerechnet,

ergeben sich 29,11 pC. Cyan für das bei 100° getrocknete Salz; für das wasserfreie jedoch stellt sich der Cyangehalt mit 33,25 pC. Cyan heraus.

Die erhaltenen procentischen Resultate stimmen mit der Formel : $Pt_5\ Mg_6\ Cy_{11}$.

Pt	57,8	Pt_5	6165	57,8
Mg	8,7	Mg_6	946,2	8,8
Cy	33,2	Cy_{11}	3575	33,4
			10686,2	gefunden 10665.

Strontiansalz.

Dieses Salz läfst sich auf analoge Art, wie das Kalksalz darstellen. Bringt man Platincyankupfer mit Strontianwasser bei der Kochhitze zusammen, so erhält man nach dem Abfiltriren des Kupferoxyds und Durchleiten von kohlensaurem Gase zur Abscheidung des überschüssigen Strontians, beim Verdampfen ein Salz, was in gelben Blättchen krystallisirt, die beim Erhitzen blaugrün und zuletzt gelbroth werden. Zerrieben stellen sie ein braunrothes Pulver dar.

Thonerdesalz.

Die entsprechende Aluminiumverbindung erhält man, wenn die wässerigen Lösungen von Platincyankalium und neutraler schwefelsaurer Thonerde zur Trockene verdampft werden. Zieht man die Salzmasse mit sehr starkem Alkohol aus (der das entstandene schwefelsaure Kali und die überschüssige schwefelsaure Thonerde zurückläfst), so krystallisirt die Verbindung in gelben, sternförmig gruppirten Krystallen. Sie zeichnen sich durch die rasche Zerfliefsbarkeit aus und nehmen hierdurch eine grüne Farbe an.

Bei einer Temperatur von 100° C. werden sie rothbraun, höher erhitzt, verbrennen sie wie Zunder. Durch Glühen und Schmelzen

mit saurem schwefelsaurem Kali und nachherigem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, läfst sich die Thonerde sehr leicht nachweisen, was auch von Platin und Cyan gilt.

Kupfersalz.

Es diente, was bereits partiell aus dem vorhergehenden einleuchtet, zur Darstellung der übrigen Platincyanverbindungen.

Zu dessen Bereitung wird das Kalisalz in Wasser gelöst, in die erhaltene Lösung Kupfervitriol im Ueberschusse eingetragen, wodurch man einen lichtgrünen Niederschlag erhält, aus dem sich das Fällungsmittel sehr gut auswaschen läfst. Das auf diese Weise erhaltene Kupfersalz ist in kaltem und warmem Wasser, in concentrirter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure absolut unlöslich. Durch Alkalien wird es zersetzt, Kupferoxyd scheidet sich ab, das Alkalimetall tritt an die Stelle des Kupfers und bildet ein entsprechendes Platincyansalz.

Ammoniak löst das Kupfersalz mit schöner lasurblauer Farbe auf, aus der Flüssigkeit schiefsen beim langsamen Verdunsten bei abgesperrtem Luftzutritte lasurblaue Krystalle an, deren Zusammensetzung weiter unten mitgetheilt wird.

Beim Trocknen verschwindet die lichtgrüne Farbe des Kupfersalzes, und eine dunkelgrüne nimmt ihre Stelle ein.

Zur Analyse wurde das bei 140° C. getrocknete Salz verwendet.

1,435 Grm. Substanz wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure durchgeglüht und die geglühte Masse mit Wasser ausgekocht. Durch Filtriren wurde das Platin abgesondert, es wog 0,727 Grm. = 50,68 pC.

Das durch Kali gefällte Kupferoxyd betrug 0,3487 Grm. = 19,4 pC. Kupfer.

Das Cyan berechnet sich somit aus dem Verluste mit 29,9 pC.

Pt	50,7	Pt_5	6165	50,8
Cu	19,4	Cu_6	2376	19,6
Cy	29,9	Cy_{11}	3575	29,6
			12116	gefunden 12160.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dieses Salz giebt uns einen Aufschlufs über die Gruppirung der einzelnen Elemente in demselben. Leitet man durch Wasser, in welchem Platincyankupfer fein vertheilt ist, einen Strom von Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefelkupfer ab; Blausäure entwickelt sich; die Flüssigkeit reagirt stark sauer und enthält einen Körper, dessen Zusammensetzung (wie nachher gezeigt wird) Pt H Cy_2 ist.

Es zersetzen sich nämlich :

Pt_5 Cu_6 Cy_{11} und 6 (S H) in

6 (S Cu)

Cy H und

5 (Pt H Cy_2).

Man ist sonach zu dem vorläufigen Schlusse berechtigt, das Platincyankupfer als eine Verbindung von :

5 (Pt Cu Cy_2) + Cy Cu

zu betrachten.

Digerirt man Platincyankupfer mit Ammoniak, so erhält man, wie oben erwähnt wurde, nach freiwilligem Verdunsten schöne blaue Krystallnadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, was auch von Alkohol und Aether in demselben Mafse gilt. Der Einwirkung der Luft längere Zeit preisgegeben, verlieren sie nach und nach das Krystallwasser und Ammoniak, und werden in demselben Mafse grün, bis sie endlich wieder in Platincyankupfer sich umgewandelt haben.

Säuren zersetzen diese Ammoniakverbindung und scheiden das Platincyankupfer unverändert ab.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden 1,478 Grm. durch Pressen zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes bei 100° C. getrocknet. Das Salz wurde grün und verlor 0,2745 Grm. Wasser und Ammoniak = 18,57 pC.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wurden 1,246 Grm. lufttrockene Substanz mit Salzsäure zersetzt, das abgeschiedene Platincyankupfer abfiltrirt und der Ammoniakgehalt mittelst Platinchlorid bestimmt; es wurden 0,991 Grm. Platin erhalten, welche 13,72 pC. Ammoniak entsprechen.

Eine zweite Bestimmung gab auf 0,900 Grm. lufttrockener Substanz 0,747 Grm. Platin, was einem Ammoniakgehalte von 14,31 pC. gleichkommt. Zieht man von 18,57 pC. Wasser und Ammoniak, welche das Salz bei der Temperatur von 100° C. verliert, die mittlere Zahl des gefundenen Ammoniakgehaltes (14,01 pC.) ab, so erhält man die Menge des Krystallwassers = 4,56 pC.

Die Menge des Platins wurde zu wiederholten Malen bestimmt, und zwar gaben, mit Salpetersäure durchgeglüht, 1,106 Grm. lufttrockenen Salzes 0,4865 Grm. Platin = 43,90 pC. Platin im krystallisirten Salze; ferner 0,173 Grm. Kupferoxyd = 12,49 pC. Kupfer für die krystallisirte Verbindung.

Ein zweiter Versuch gab auf 0,972 Grm. bei 100° getrockneten Salzes 0,5225 Grm. Platin = 43,78 pC. Platin des krystallisirten Salzes und 0,2025 Grm. Kupferoxyd = 13,55 pC. Kupfer für die Krystalle des Salzes.

Zur Ermittelung des Cyangehaltes wurden 0,8505 Grm. bei 100° getrockneter Substanz der Elementaranalyse unterworfen. Die Verbrennung ergab 0,408 Grm. Kohlensäure = 13,08 pC. Kohlenstoff, der mit 15,26 pC. Stickstoff 28,34 pC. Cyan liefert, welche Cyanmenge sich für das krystallisirte Salz auf 23,90 pC. reducirt.

In 100 Gewichtstheilen besteht das Platincyankupferammoniak aus :

Pt	43,90
Cu	13,55
NH_3	14,31
Cy	23,90
HO	4,56.

Annähernd entspricht diese Zusammensetzung der Formel :

$$Pt\ Cu\ 2\ (NH_3)\ Cy_2 + aq.$$

Pt	1233	43,75
Cu	396	14,06
2 NH_3	425	15,08
Cy_2	650	23,07
HO	112,5	4,04
	2816,5	gefunden 2810.

Das berechnete Resultat stimmt mit dem gefundenen nicht sehr überein, es ist ein der theoretischen Formel sich blofs annäherndes; es ist dieses Salz höchst wahrscheinlich eine Verbindung von $(Pt\ Cu\ Cy_2) + 2\ NH_3$.

Aehnliche Verbindungen mit Ammoniak, wie das Kupfersalz, gehen das Quecksilber und Silberoxydsalz ein; dieselben werden in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, wenn die entsprechenden Salze mit Ammoniak digerirt und die erhaltenen klaren Lösungen langsam verdunstet werden.

Das Bleisalz entsteht durch Zusammenbringen von Platincyankalium mit essigsaurem Bleioxyd, als ein gelblichweifser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser etwas auflöst und nach dem Verdampfen eine rothgelbe Salzmasse hinterläfst.

Fügt man zu einer Auflösung von Eisenchlorid einen Ueberschufs von Platincyankalium, so fällt sich das Eisensalz in fleischfarbenen Flocken, die beim Trockenen bräunlich werden. Der Einwirkung der Luft dargeboten, färbt es sich theilweise grün.

Das Silbersalz, durch wechselseitige Einwirkung von Platincyankalium und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, ist ein

flockiger weifser, im Wasser unlöslicher, im Lichte sich nicht schwärzender Niederschlag, der mit Ammoniak, wie oben bereits erwähnt, eine krystallisirbare Verbindung eingeht.

Quecksilbersalz.

Bringt man eine verdünnte Lösung des Kalisalzes mit Sublimatlösung zusammen, so erfolgt ein weifser Niederschlag, der in Wasser und Salpetersäure unlöslich, von Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird.

Modificirt man den Versuch insofern, dafs man statt Sublimat salpetersaures Quecksilberoxydul nimmt, so erhält man durch die ersten hinzugesetzten Tropfen desselben einen weifsen Niederschlag, der in dem Mafse, in welchem das Quecksilberoxydulsalz zugesetzt wird, alle Nuancen der gelben und grünen Farbe durchläuft, bis er eine rein smalteblaue angenommen hat.

Dieser blaue Körper ist in kaltem Wasser, welches freie Salpetersäure enthält, unlöslich; in heifsem Wasser verschwindet aber die blaue Farbe und geht durch die grüne und gelbe in die weifse über. Zugleich läfst sich salpetersaures Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit nachweisen. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn der blaue Körper anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen wird; die Waschwasser enthalten alsdann salpetersaures Quecksilberoxydul aufgelöst.

Uebergiefst man den auf diese Weise durch Waschen mit Wasser erhaltenen weifsen Körper mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so nimmt er nach einiger Zeit wiederum die blaue Farbe an.

Dasselbe Verhalten zeigt der mittelst Sublimat erhaltene Niederschlag. Auch bei diesem erzielt man durch Digestion mit salpetersaurem Quecksilberoxydul die Umwandlung desselben in den blauen Körper, was sonach auf einer chemischen Bindung von salpetersaurem Quecksilberoxydul beruht.

Die quantitative Zusammensetzung, einer theoretischen Formel entsprechend, kann aus dem Grunde nicht gegeben werden, weil sich die Salze beim Trocknen zersetzen, wobei sich eine Masse metallischen Quecksilbers an die Wände des Trockenapparates ansublimirt; doch werden die unternommenen Bestimmungen hier angeführt.

1,059 Grm. des bei 100° C. längere Zeit getrockneten blauen Salzes gaben, mit Natronkalk verbrannt, in der Verbrennungsröhre ein Quecksilbersublimat, dessen Menge 0,616 Grm. = 57,98 pC. betrug.

Eine zweite Bestimmung gab auf 0,710 Grm. blauen Salzes 0,353 Grm. Quecksilber = 49,78 pC.

Eine dritte Bestimmung lieferte auf 0,806 Grm. Substanz 0,471 Grm. Quecksilber = 58,43 pC.

Das Platin wurde aus dem blauen Salze durch Glühen und nachheriges Erhitzen mit Schwefelsäure bestimmt.

0,806 Grm. Substanz gaben 0,096 Grm. Platin = 11,91 pC.

1,501 Grm. bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,2931 Grm. Kohlensäure und 0,032 Grm. Wasser = 2,13 pC. (Wasser).

Aus der gefundenen Kohlensäure berechnet sich nach Abzug von 2,13 pC. Wasser der Cyangehalt mit 11,78 pC.

Das weifse Quecksilbersalz lieferte auf 0,504 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,279 Grm. Quecksilber = 55,35 pC.

Es enthielten ferner 0,563 Grm. Salz 0,151 Grm. Platin = 26,82 pC.

Diese durch die Erfahrung gegebenen Resultate führen zu keiner Formel, was in der bereits erwähnten leichten Zersetzbarkeit der Salze beim Trocknen seine Erklärung findet; jedoch gestatten manche vorgenommene Versuche den Schlufs, dafs das weifse Quecksilbersalz eine Verbindung ähnlich dem Kalisalze ist; das blaue Salz aber als eine Verbindung von Platincyanquecksilber mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu betrachten sey.

Bringt man in die Lösung des Platincyankaliums eine Lösung von Quecksilberchlorid, so müfste, falls der entstandene weifse Niederschlag eine Verbindung von Pt Cy + Cy H wäre, in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Cyanquecksilber nachzuweisen seyn, die Reactionen auf Cyan geben aber ein negatives Resultat.

Dasselbe Verhältnifs bietet sich dar, wenn man das blaue Quecksilbersalz darstellt und die erhaltene Flüssigkeit auf einen Gehalt von Cyanmetall untersucht; aber auch hier läfst sich keine Spur von Cyanquecksilber nachweisen.

Zersetzt man das weifse Quecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man unter Blausäureentwickelung eine Flüssigkeit, aus der beim langsamen Verdampfen Krystalle von Platincyanwasserstoff anschiefsen. Von einer solchen Krystallisation wurden 0,2915 Grm. bei 100° getrockneter Säure unter Zusatz von Schwefelsäure geglüht, sie gaben 0,1905 Grm. Platin, entsprechend 65,35 pC.; die Rechnung fordert für die Säure 65,07 pC. Platin.

Die Darstellung des Platincyanwasserstoffs aus dem blauen Quecksilbersalze mit Schwefelwasserstoff, liefert die Säure nicht rein, die freiwerdende Salpetersäure wirkt zersetzend ein und man erhält nach dem Verdampfen eine bräunliche Masse, die zu einem gelblichen, sehr spröden Körper eintrocknet.

Erwägt man alle bis jetzt angeführten Erscheinungen, so ist man berechtigt, das weifse Quecksilbersalz $= Pt_5\ Hg_6\ Cy_{11}$ und das blaue als eine Verbindung von :

$$(Pt_5\ Hg_6\ Cy_{11})\ \text{mit}\ x\ (NO_5\ Hg_2\ O)$$

anzunehmen, wo x die veränderlichen Mengen von salpetersaurem Quecksilberoxydul bedeutet, deren quantitatives Verhältnifs eben die mannichfaltigsten farbigen Niederschläge bedingt, die eben so vielen chemischen Verbindungen entsprechen.

Platincyanür.

Döbereiner war es, welcher in seiner Abhandlung »über mehrere neue Platinverbindungen« *) auf diesen Körper aufmerksam machte. Er stellte ihn dar, indem er das weifse Quecksilbersalz, nach ihm Quecksilberplatincyanür, durch's Erhitzen zersetzte, in der Art, dafs Quecksilber abdestillirte und eine olivengelbe, in Wasser, Säuren und alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz im Zersetzungsapparate zurückblieb.

Diese Substanz erhitzt, verbrennt rasch und hinterläfst nach Döbereiner's Versuch 78 — 79 pC. Platin.

Ich stellte dieses Platincyanür nach Döbereiner's Methode dar und bestimmte den Platingehalt durch Verbrennen und nachheriges Erhitzen mit Salpetersäure.

0,0865 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0620 Grm. Platin = 71,68 pC.

Der Cyangehalt berechnet sich aus dem Verluste mit 28,32 pC.

Eine andere Bereitungsart des Platincyanürs gaben in neuester Zeit Knop und Schnedermann an, die sich auf die Zersetzung des Platincyankaliums durch Schwefelsäure in der Hitze gründet.

Das nach ihrer Methode erhaltene Platincyanür stellt einen gelben gelatinösen Körper dar, der sich ein wenig in Wasser mit gelber Farbe löst. Durch's Auswaschen gelingt es nicht, die kleinen Mengen von schwefelsaurem Kali und den Zersetzungsproducten des Cyankaliums, die dem Niederschlage hartnäckig anhängen, zu entfernen. Beim Trocknen schwindet das Platincyanür sehr bedeutend und ändert seine gelbe Farbe in eine bräunliche um.

---

*) Annal. der Chem. Bd. XVII S. 251.

0,556 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Salpetersäure 0,405 Grm. Platin = 72,84 pC. Platin; ferner 0,002 Grm. eines alkalischen Rückstandes und schwefelsauren Kalis = 0,36 pC.

Da die Formel Pt Cy einen Platingehalt von 79,0 Platin erheischt, die nach Döbereiner's Methode dargestellte Verbindung aber 71,7 pC. Platin enthält, ferner das nach Knop's und Schnedermann's Bereitungsart erhaltene Platincyanür 72,84 pC. Platin ergiebt: so folgert sich von selbst, dafs dasselbe noch nicht dargestellt und in seiner chemischen Reinheit der Untersuchung unterworfen wurde.

Die Abweichung der Döbereiner'schen Bestimmung hat wahrscheinlich ihren Grund in der, bei der pyrochemischen Zersetzung erzielten Entstehung von Paracyanquecksilber. Die Zersetzung des entstandenen Körpers gelingt durch blofses Erhitzen oder durch Digestion mit Schwefelsäure nicht vollständig, concentrirte Salpetersäure leistet in diesem Falle die besten Dienste.

Am nächsten stehen die erhaltenen Resultate der Formel:

$Pt_2\ Cy_3$.

I. Nach Döbereiner's Methode dargestelltes Platincyanür			II. Nach Knop dargestelltes Platincyanür
Pt	71,68		Pt 72,84
Cy	28,32		Cy 27,16
Pt_2	2466	71,54	
Cy_3	975	28,46	
	3441	gefunden	I. 3440
			II. 3116.

Platincyanwasserstoff.

J. W. Döbereiner hat uns mit der Existenz des Platincyanwasserstoffs bekannt gemacht*). Er stellte ihn aus dem

*) Annal. der Chemie Bd. XVII S. 252.

weifsen Quecksilbersalze durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff dar und gab, obwohl ihm keine Analyse desselben zu Gebote stand, doch mit seinem practischen Tacte die Zusammensetzung der Säure als Pt Cy + Cy H an. Mit einigen Bemerkungen über manche physikalische und chemische Eigenschaften dieser Säure schlofs er seine Abhandlung „über einige Platinverbindungen."

Zur Darstellung der Säure benutzte ich statt des weifsen Quecksilbersalzes das Kupfersalz, vertheilte es in Wasser und leitete einen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis die Zersetzung gänzlich vor sich gegangen war. Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mufs man die Gegenwart von Ammoniak sorgfältig vermeiden, indem die abgeschiedene Säure sehr rasch das Ammoniak absorbirt und ein Ammoniaksalz bildet, welches sich kaum mehr von der Säure trennen läfst.

Das Schwefelkupfer sehr fein vertheilt, schwebt in der Flüssigkeit und setzt sich erst nach dem Erwärmen und tagelangem Stehen aus der Flüssigkeit zu Boden.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird rasch bis zur Trockene verdampft und mit einem Gemische von Alkohol und Aether ausgezogen, aus welchem beim Verdampfen die Säure krystallisirt.

Beim Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff bemerkt man die Entwickelung von Blausäure, deren Gegenwart sich leicht nachweisen läfst.

Es zerlegt sich :

1 At. $Pt_5\ Cu_6\ Cy_{11}$ in Cy H und 5 ($Pt\ Cy_2\ H$).

Die Platincyanwasserstoffsäure krystallisirt beim langsamen Verdunsten in blauschwarzen Prismen, die Krystallwasser enthalten; durch rasches Krystallisiren erhält man sie in Gestalt von feinen grüngelben Krystallen, die theils einen Goldglanz, theils einen Kupferglanz zurückwerfen. An feuchter Luft ziehen

sie rasch Wasser an, werden gelb und zerfliefsen. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; die alkoholische farblose Lösung hinterläfst auf Glas durch's Erhitzen einen schönen Platinspiegel. Aus Alkohol und Aether erhält man die Säure oft als eine amorphe bräunliche Masse, die einen Stich in's Blaue besitzt. Mischt man eine wässerige Lösung mit Salpetersäure, so erscheinen beim Verdampfen schöne farblose, lange Nadeln.

Durch eine Temperatur von 100° C. wird die Säure gelb, rothgelb, bis auch diese Farbe in die weifse übergeht; durch eine Temperatur von 140° erleidet sie keine Zersetzung.

Zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung wurde die unter der Luftpumpe getrocknete Säure verwendet.

0,638 Grm. mit Salpetersäure erhitzt und geglüht, hinterliefsen 0,415 Grm. Platin = 65,04 pC. Platin.

Ferner gaben 0,881 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, 0,509 Grm. Kohlensäure, was 15,76 pC. Kohlenstoff entspricht; und 0,049 Grm. Wasser = 0,62 pC. Wasserstoff.

15,76 pC. Kohlenstoff gaben mit 18,38 pC. Stickstoff 34,14 pC. Cyan.

Somit ergiebt sich die Zusammensetzung der Säure :

Pt	65,04	Pt	1233	65,07
H	0,62	H	12,5	0,63
Cy	34,14	Cy_2	650	34,30
			1895,5	gefunden 1895,0.

Aus diesem ist es klar, dafs die Formel der Säure auf 1 At. Platincyanür 1 At. Blausäure verlangt. Die Säure ist eine einbasische; wo das Aequivalent H durch 1 Aeq. Metall vertreten wird.

Die kohlensauren Salze werden durch die Säure in der

Art zersetzt, dafs Kohlensäure entweicht, Wasser sich bildet und ein Platincyanmetall entsteht.

Auf Ammoniak ist sie das empfindlichste Reagenz, sie absorbirt dasselbe, bildet ein Ammoniaksalz und färbt sich dabei gelb.

Durch Schwefelsäure wird sie in der Wärme zersetzt; es scheidet sich ein gelber Körper (Platincyanür) aus und Blausäure wird in Freiheit gesetzt.

Die Untersuchung dieser Säure gab erst über die Zusammensetzung der früher beschriebenen Salze einen genügenden Aufschlufs. Diese Salze erscheinen als Doppelverbindungen von Multiplen einfacher Platincyanverbindungen mit Cyanmetallen. Von diesem Standpunkte betrachtet, ist das Kalisalz, dessen Formel $Pt_5 K_6 Cy_{11}$ ist, eine Verbindung von :

$$5 (Pt K Cy_2) + Cy K;$$

dasselbe gilt von den übrigen Salzen; stets sind es Verbindungen, in denen auf 5 At. Platincyanmetall 1 At. Cyanmetall enthalten ist.

Zum Beweise der Existenz einfacher Platincyanverbindungen wurde das Magnesiasalz dargestellt. In eine Lösung von Platincyanwasserstoff wurde kohlensaure Bittererde im Ueberschusse eingetragen, die Flüssigkeit erwärmt, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft, wo die Verbindung in derselben Krystallform wie das erstere Magnesiasalz erschien, jedoch eine mehr rosenrothe Farbe besafs.

Die Krystalle sind im Wasser leicht löslich, die Lösung ist farblos. Auf 100° erhitzt, werden die Krystalle rothbraun.

0,611 Grm. bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,320 Grm. Platin = 52,40 pC. Berechnet man jedoch, da dieses Salz bei 140° noch 12,19 pC. Wasser (wie die Verbrennung ergiebt) enthält, das Platin für das wasserfreie Salz, so erhält man 59,68 pC. (Platin).

Ferner ergaben 0,611 Grm. Salz 0,207 Grm. schwefelsaure Bittererde, was 8,30 pC. Magnesium im wasserfreien Salze beträgt.

Bei der Verbrennung der bei 140° getrockneten Substanz mit chromsaurem Bleioxyd, wurden auf 0,488 Grm. Salz 0,0595 Grm. Wasser = 12,19 pC. Wasser gefunden.

Diese Resultate stimmen am nächsten mit der Formel:

$$Pt\,Mg\,Cy_2.$$

Pt	59,68	Pt	1233	60,41
Mg	8,03	Mg	157,7	7,74
Cy	32,29	Cy_2	650	31,86
			2040,7	gefunden 2066.

Ein dem Magnesiasalze analog zusammengesetztes Kalisalz durch Zusammenbringen von Platincyanwasserstoff und Aetzkali oder kohlensaurem Kali darzustellen, führte zu keinen genügenden Resultaten, da in beiden Fällen eine Zersetzung eintrat und das erhaltene Salz nicht rein von den Zersetzungsproducten war. Die aus der Säure und Aetzkali gewonnenen gelben wolligen Krystalle gaben bei 140° getrocknet einen Platingehalt von 48,4 pC., wogegen das aus der Säure und kohlensaurem Kali dargestellte Salz 50,35 pC. Platin enthielt. Die Rechnung verlangt nach der Zusammensetzung $Pt\,K\,Cy_2$ einen Platingehalt von 51,98 pC.

Ueber die Existenz eines Kalisalzes von dieser Zusammensetzung herrscht kein Zweifel; das Gmelin'sche Kalisalz besitzt diese Zusammensetzung, und es werden sich Methoden für die chemisch reine Darstellung des Kalisalzes aus der Säure wohl noch ausfindig machen.

Da sich das Platin in allen diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen läfst, es wäre denn,

man würde die Verbindungen zerstören, da sich das Platincyan darin als ein einfacher Körper verhält und als solcher Verbindungen mit einfachen Körpern eingeht, so kann man dasselbe als Radical nach der Formel $Pt\ Cy_2$ zusammengesetzt betrachten und für dasselbe Cpty als Symbol annehmen.

Die Verbindungen sind dann folgendermafsen zu schreiben:

Platincyan	Cpty
Platincyanwasserstoff	Cpty + H
Gmelin'sches Kalisalz	Cpty + K
Magnesiasalz	Cpty + Mg
Kupferammoniaksalz	Cpty + Cu + 2 NH_3.

Verbindungen der zweiten Reihe:

Kalisalz	5 (Cpty + K) + Cy K
Natronsalz	5 (Cpty + Na) + Cy Na
Ammoniaksalz	5 (Cpty + NH_4) + Cy NH_4
Barytsalz	5 (Cpty + Ba) + Cy Ba
Kalksalz	5 (Cpty + Ca) + Cy Ca
Strontiansalz	5 (Cpty + Sr) + Cy Sr
Magnesiasalz	5 (Cpty + Mg) + Cy Mg
Kupfersalz	5 (Cpty + Cu) + Cy Cu
Thonerdesalz	5 (Cpty + Al) + Cy Al
Bleisalz	5 (Cpty + Pb) + Cy Pb
Eisensalz	5 (Cpty + Fe) + Cy Fe
Silbersalz	5 (Cpty + Ag) + Cy Ag
Weifses Quecksilbersalz	5 (Cpty + Hg) + Cy Hg
Blaues Quecksilbersalz	[5 (Cpty + Hg) + Cy Hg] + x $NO_5 Hg_2 O$.

Untersuchung der Kaffebohnen;

von Dr. *F. Rochleder.*

Die Untersuchung der Kaffebohnen von Pfaff hat die Gegenwart von zwei Säuren in den Kaffebohnen nachgewiesen, wovon er die eine *Kaffegerbsäure* nennt, während er der zweiten den Namen *Kaffesäure* gab. Die Kaffegerbsäure, die der Gegenstand einer in diesen Annalen abgedruckten Arbeit war, erleidet bei Gegenwart von Basen durch den Sauerstoff der Luft Veränderungen, über die ich einige Versuche angestellt habe, deren Ergebnisse in folgenden Zeilen auseinandergesetzt sind. Es schien mir defshalb nicht überflüssig, diese Veränderungen zu ermitteln, weil die Kaffebohnen die Kaffegerbsäure an Basen gebunden enthalten, die also darinnen ähnliche Veränderungen durch den Sauerstoff der Luft erleiden müssen. Ganz gewifs müssen aber ähnliche Veränderungen dieser Säure bei dem Keimen der Kaffebohnen und während ihres weiteren Lebensprocesses Statt finden.

Die Metamorphosen, welche die Kaffegerbsäure bei Ueberschufs von Basen und Gegenwart von Sauerstoff erleidet, sind verschieden, je nach der verschiedenen Natur der Basen, anders bei Gegenwart von Ammoniak und anders bei Gegenwart von Kali und Natron. Sind die Basen Baryt oder Kalk, so entsteht anfangs dieselbe Reaction wie bei Ammoniak und geht dann über in die, welche bei Gegenwart von Kali und Natron gleich von Anfang auftritt.

Ich will hier vorerst die Veränderung der Kaffegerbsäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Ammoniak beschreiben. Die dabei entstehende Säure will ich, aus später anzuführenden Gründen, *Viridinsäure* nennen.

Um die Viridinsäure oder eines ihres Salze darzustellen, verfährt man auf folgende Art :

Man stellt eine Lösung von reiner Kaffegerbsäure dar, indem man getrocknete und gestofsene Kaffebohnen mit Weingeist auskocht, das Decoct mit Wasser vermischt, um das Fett auszufällen, und filtrirt, die filtrirte Lösung zum Sieden erhitzt und mit Bleizuckerlösung fällt, den Niederschlag auswascht und mit Wasser angerührt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreite Lösung von weingelber Farbe wird, mit Ammoniak im Ueberschusse vermischt, dunkelgelb gefärbt, in gröfseren Mengen erscheint die Farbe rothbraun. Unter Absorption von Sauerstoff wird die Flüssigkeit zuerst grüngelb, nach 36 Stunden ist sie dunkel blaugrün. Diese Flüssigkeit verändert bei längerem Stehen (selbst in einer zugeschmolzenen Röhre nach anderthalb Jahren) ihre blaugrüne Farbe in eine braune um. Die blaugrüne Flüssigkeit wurde mit Essigsäure im Ueberschufs und darauf mit Alkohol vermischt. Durch den Zusatz von Essigsäure wird die blaugrüne Farbe sogleich in eine schön kastanienbraune verwandelt. Der Zusatz von Alkohol bewirkt die Ausscheidung von schwarzen Flocken. Die braune, von den schwarzen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit erhält durch Sättigen mit einer Basis ihre grünblaue Farbe augenblicklich wieder.

Die schwarzen Flocken von der Flüssigkeit durch's Filtriren geschieden, sind in Alkohol und Weingeist unlöslich, lösen sich mit schwarzer Farbe in Alkalien und geben daraus, mit Bleizuckerlösung gefällt, ein schwarzes Bleisalz. Diese Säure gleicht in allen Eigenschaften der Metagallussäure von Pelouze und der Japonsäure von Svanberg. Es war nicht möglich, genug Material zu einer Untersuchung derselben zusammenzubringen. — Eine Atomgewichtsbestimmung gab ihr Atomgewicht zu 2967.

Die von den schwarzen Flocken abfiltrirte braune Lösung

gab mit essigsaurem Bleioxyd einen blauen Niederschlag mit einem schwachen Stich in's Grüne.

Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, mit heifsem 40° Weingeist gewaschen und durch vierzehn Tage abwechselnd über Schwefelsäure im Vacuo und bei 100° getrocknet.

0,378 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4405 CO_2 und 0,0792 aq.

0,122 Grm. Substanz gaben 0,0546 Grm. Bleioxyd.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
14	Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	32,61	31,77
6	»	Wasserstoff	75,0	2,33	2,33
7	»	Sauerstoff	700,0	21,75	21,15
1	»	Bleioxyd	1394,5	43,31	44,75
			3219,5	100,00	100,00.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs das zur Analyse verwendete Salz eine kleine Menge eines basischeren Salzes eingemengt enthielt. Zieht man das gefundene Quantum von Bleioxyd von der Menge der zur Verbrennung gebrauchten Substanz ab, so wird man die Zusammensetzung der Säure fehlerfrei finden müssen. Auf diese Art berechnet, giebt obige Analyse folgende Resultate:

			berechnet	gefunden
14	Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	57,54	57,51
6	»	Wasserstoff	75,0	4,10	4,21
7	»	Sauerstoff	700,0	38,36	38,28
			1195,0	100,00	100,00.

Die von diesem blauen Bleisalze abfiltrirte Flüssigkeit war gelb gefärbt und gab, mit Ammoniak versetzt, einen Niederschlag von, wie es schien, noch unveränderter Kaffegerbsäure; wenigstens wurde er, mit Ammoniak der Luft ausgesetzt, wieder grün gefärbt.

Um mir über die Zusammensetzung der in dem blauen

Bleisalze enthaltenen Säure Gewifsheit zu verschaffen, wurde ein blaues Bleisalz auf eine andere Art dargestellt und der Analyse unterworfen.

Gepulverte Kaffebohnen, die früher mit Weingeist ausgekocht waren, wurden mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit durch Linnen geseiht, zum Sieden erhitzt und mit Bleizuckerlösung gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde auf Linnen gesammelt und abtropfen gelassen, dann mit Alkohol angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak im Ueberschufs vermischt und der Luft ausgesetzt. Nach 24 Stunden wurde die grüne Lösung mit ihrem zweifachen Volumen von 40° Weingeist vermischt und von dem dadurch entstandenen grünblauen Niederschlag abfiltrirt. Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter mit Weingeist, dem eine ganz kleine Menge Essigsäure zugesetzt war, ausgewaschen. Er löst sich in Essigsäure mit brauner Farbe auf. Die braune Lösung wird durch Bleizuckerlösung in indigblauen Flocken gefällt.

Die Zusammensetzung dieses, nach dem Auswaschen, bei 100° getrockneten Niederschlages war folgende :

0,3705 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4259 CO_2 und 0,094 aq.

0,2916 Grm. Substanz gaben 0,1221 Grm. Bleioxyd.

Diefs giebt in 100 Theilen folgende Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden
14 Aeq. Kohlenstoff	1050,0	31,51	31,37
7 » Wasserstoff	87,5	2,63	2,81
8 » Sauerstoff	800,0	24,01	23,95
1 » Bleioxyd	1394,5	41,85	41,87
	3332,0	100,00	100,00.

Wird ein solches blaues Bleisalz mit Wasser angerührt und heifs mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach der

Entfernung des Schwefelbleis durch das Filtriren eine braune Flüssigkeit, die nach dem Verdampfen eine amorphe braune, in Wasser leichtlösliche Masse zurückläfst, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoller, carminrother Farbe auflöst und durch Wasser daraus in blauen Flocken gefällt wird. Ich habe schon in einer früheren Arbeit angegeben, dafs die Kaffegerbsäure in heifser Schwefelsäure sich mit carminrother Farbe löst, die durch Zusatz von Wasser entfärbt wird, unter gleichzeitiger Fällung von blauen Flocken. Die braune, vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung mit Ammoniak, Kali oder Natron vermischt, wird sogleich dunkelgrün; bei Zusatz von Barytwasser entsteht ein bläulichgrüner Niederschlag. Mit Weingeist gewaschen und bei 100° getrocknet, gaben 0,3889 Grm. Substanz 0,2163 CO_2 BaO, entsprechend 43,15 pC. Baryterde. Die Formel :

$$C_{14}\ H_8\ O_9 + 2\ BaO$$

verlangt 43,46 pC. Baryt.

Die Kaffebohnen verdanken ihre grünliche Farbe der Gegenwart einer kleinen Menge von viridinsaurer Kalkerde.

Ich halte es für überflüssig, noch mehrere Analysen anzuführen, die mit demselben Resultat mit blauen Bleisalzen von verschiedenen Bereitungen ausgeführt wurden.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Kaffegerbsäure und der daraus entstandenen Viridinsäure, so ergiebt sich, dafs bei der Bildung der Letzteren eine gewisse Menge Kohle und Wasserstoff aus der Kaffegerbsäure ausgetreten sind, indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft, der bei dieser Reaction unentbehrlich ist, verbunden haben, wie folgendes Schema zeigt :

$C_{16}\ H_8\ O_7$ = Caffegerbsäure

$-\ C_{14}\ H_6\ O_7$ = Viridinsäure

$C_2\ H_2 + x\ O$ = die schwarze, der Metagallussäure ähnliche Substanz.

Vergleicht man die Kaffegerbsäure und die daraus sich bildende Viridinsäure mit der Substanz, die Zwenger erhielt, als

er *Brenzcatechin* der trockenen Destillation unterwarf, so zeigen beide Materien eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften. Das Brenzcatechin giebt bei der trockenen Destillation, aufser unverändert sublimirtem Brenzcatechin, eine durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Alkalien grün werdende Säure und eine ölige, an der Luft sich verharzende Masse. Die Zusammensetzung des Brenzcatechin nach Zwenger ist: C_{18} H_9 O_6, zieht man hiervon die Elemente der Kaffegerbsäure ab, so bleibt C_2 H_2, ein Kohlenwasserstoff, der sich an der Luft verharzt. Die Viridinsäure scheint ferner identisch zu seyn mit der Grünsäure von Runge. Bei der Bildung der Viridinsäure aus der Kaffegerbsäure wird keine Kohlensäure erzeugt.

Ich habe früher angeführt, dafs die Lösung des viridinsauren Ammoniaks an der Luft braun wird, ebenso in luftdicht verschlossenen Gefäfsen, z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Ein solches braungewordenes, viridinsaures Ammoniak, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Ein solcher wurde bei 100° getrocknet zur Analyse verwendet; die dabei erhaltenen Resultate entsprechen nahezu der Formel:

$$C_{28}\ H_{12}\ O_{14}\ PbO,$$

es scheint also die Säure in ihrer procentischen Zusammensetzung keine Veränderung erlitten zu haben.

Wird die Kaffegerbsäure statt mit Ammoniak, mit Kali vermischt der Luft ausgesetzt, so entsteht keine grüne, sondern eine dunkelbraune Lösung, die durch Alkohol gefällt wird, indem sich das gelöste braune Kalisalz als sehr schwerlöslich in Alkohol theils an den Wänden des Gefäfses in Form einer harzigen Masse, theils am Boden desselben, gemengt mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, als syrupdicke Flüssigkeit abscheidet. Wird der nur wenig gefärbte Alkohol ausgegossen und Wasser in das Gefäfs gebracht, so löst sich das Salz in diesem wieder mit brauner Farbe auf. Durch Zusatz von

Essigsäure wird die Farbe nicht verändert, in der sauren Flüssigkeit entsteht durch Bleizuckerlösung, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein brauner Niederschlag. — Ist die alkalische braungewordene Lösung der Kaffegerbsäure mit Ueberschufs von Kalilösung einige Augenblicke gekocht worden, so entsteht in der mit Essigsäure übersättigten braunen Lösung ein grüner Niederschlag.

Werden Kaffebohnen, die durch Behandlung mit Alkohol von Fett befreit wurden, mit kaltem Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung an der Luft stehen gelassen, so verändert sie ihre weingelbe Farbe in eine braune. Da in den Kaffebohnen die Kaffegerbsäure theilweise an Kali gebunden vorkömmt, erklärt sich diese Erscheinung sehr leicht. Diese braune Säure mufs nothwendig während dem Keimen der Kaffebohnen entstehen und somit für die Entwickelungsgeschichte dieser Pflanze eine nicht unwichtige Rolle spielen.

Ich werde die Untersuchung dieser Veränderungen der Kaffegerbsäure wieder aufnehmen, sobald es mir gelungen seyn wird, mich in den Besitz einer hinreichenden Menge von Blättern der Kaffepflanze zu setzen.

Zu Anfang dieser Abhandlung habe ich daran erinnert, dafs Pfaff in den Kaffebohnen eine zweite Säure neben der Kaffesäure aufgefunden hat. Zu ihrer Darstellung wurde ganz der von Pfaff angegebene Weg eingeschlagen, mit dem Unterschiede, dafs die zerstofsenen Kaffebohnen zuerst mit etwas heifsem Weingeist behandelt wurden, um sie für Wasser durchdringlicher zu machen. Das wässerige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit von dem Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserbade zur Syrupdicke verdampft. Die syrupartige Masse in Alkohol gegossen, wobei sich ein Niederschlag in leichten Flocken ausschied, der ganz wie Pfaff angiebt, zu einem lockeren Pulver eintrocknet, bei

der trockenen Destillation den Geruch des gerösteten Kaffe's in höherem Grade, als irgend eine andere Substanz verbreitet und von Wasser unter Zurücklassung grüngefärbter basischer Salze gelöst wird. Die Lösung wird beim Stehen an der Luft braun, sie giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, der während des Trocknens bei 100° eine graugrünliche Farbe annahm. Die Menge des so erhaltenen Bleisalzes betrug höchstens anderthalb Grammen auf ein Pfund Kaffebohnen.

Ich habe schon in einer früheren Abhandlung *) angegeben, dafs er bei der Analyse Kohlenstoff und Wasserstoff in selbem Verhältnisse wie die Kaffegerbsäure gab, aber gröfsere, stets wechselnde Mengen von Sauerstoff. Ich führe hier beispielshalber eine von den vielen Analysen an, die ich damit angestellt habe.

0,6592 Grm. von dem Salze, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2977 CO_2 und 0,0632 aq.

0,4575 Grm. von demselben Salze gaben 0,3335 PbO.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden
C_{16}	12,40	12,32
H_8	1,03	1,06
O_{14}	14,48	13,72
5 PbO	72,09	72,90
	100,00	100,00.

Die beigefügte Formel hat keinen weiteren Werth, sie soll nur das Verhältnifs dieser Substanz zur Kaffegerbsäure anschaulich machen.

Es bleibt noch eine in den Kaffebohnen enthaltene Substanz in Hinsicht ihrer Constitution zu untersuchen, nämlich das Caffeïn. Dieses verdient um so mehr eine vollständige Untersuchung,

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 309.

als es ein im Pflanzenreiche ziemlich verbreiteter Stoff ist, der dazu gerade in solchen Pflanzen vorkömmt, die entweder als Arzneimittel im Rufe stehen (Quarana, Fruchtmark von Paullinia), oder von den Menschen in grofser Menge genossen werden, wie Coffea arabica, Thea Bohea und Ilex paraguayensis.

Ich bin gegenwärtig mit dieser Untersuchung beschäftigt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate zeigen, dafs das Caffeïn einen Theil seines Kohlenstoffs und Stickstoffs in Form von Cyan enthält, wie sich aus seinem Verhalten gegen Ammoniumpolysulphuret zeigt. Mit diesem gekocht, entsteht eine Lösung, die mit Eisenchlorid eine vorübergehende Schwefelcyanreaction giebt. Mit Natronkalk auf 180° erhitzt, entsteht unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Kohlensäure, die an Kali und Kalk gebunden sich findet, eine namhafte Menge von Cyankalium; Piperin, Morphin, Chinin und Cinchonin liefern bei derselben Behandlung kein Cyankalium.

Das Caffeïnplatinchlorid*), das nebenbei gesagt 24,6 bis 24,5 pC. Platin enthält, was beweist, dafs die neue Formel des Hrn. Payen für Caffeïn nicht die wahre seyn kann, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, giebt ein aus der heifsen Lösung beim Erkalten in glänzenden sechsseitigen Tafeln auskrystallisirendes neues Platindoppelsalz.

Mit salpetersaurem Silberoxyd in Wasser gelöst und eingedampft, entsteht kein cyansaures Silberoxyd, sondern eine krystallinische, weifse Verbindung, die Caffeïn, Silberoxyd und Salpetersäure enthält und beim Erhitzen unter Entwickelung rother Dämpfe detonirt.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht und zuletzt unter Vorsicht eingedampft, entsteht Alloxan, oder ein dem Alloxan ähnlicher Körper, wie die Fähigkeit dieser in Wasser gelösten Krystallmasse, die Haut roth zu färben und ihr einen eigenthümlichen Geruch zu verleihen, ferner die durch Alkalien

*) Vergl. Nicholson in diesen Annalen Bd. LXI S. 75. d. R.

und Eisenoxydulsalze hervorgebrachte indigblaue Färbung dieser Flüssigkeit und die Entstehung einer Murexydlösung, bei Zusatz von Ammoniak, beweist *).

Die Resultate der weiteren Untersuchung des Caffeïns werden den ersten Theil einer vor zwei Jahren vorläufig angekündigten Arbeit über die *Constitution der Alkaloïde* ausmachen, zu der ich damals die Veranlassung gegeben habe, und die ich mit Hrn. Wertheim in Gemeinschaft mit einer Untersuchung des Piperins begonnen hatte. Durch Verhältnisse bin ich jetzt leider gezwungen, diese Arbeit allein weiter zu führen. — Eine zahlreiche Menge von Versuchen, die ich mit Chinin, Cinchonin und Morphin angestellt habe, hat mich überzeugt, dafs die Arbeit nur dann von Erfolg begleitet seyn wird, wenn nebst den Alkaloïden die, in den sie betreffenden Pflanzen enthaltenen Säuren zugleich näher untersucht werden. Dadurch hat die Arbeit noch an Umfang gewonnen. Die Untersuchung der Kaffebohnen mag als weiter nichts, als eine Vorarbeit zur Untersuchung des Caffeïns betrachtet werden. Die Untersuchung der Säure in Thee und der Quarana schliefst sich unmittelbar daran, die Untersuchungen der Cacaobohnen steht damit ebenfalls im Zusammenhang. — Die grofse Menge des Materials mag das langsame Fortschreiten dieser Arbeit in den Augen des chemischen Publikums entschuldigen.

Ueber die Boheasäure und Gerbsäure der Blätter von Thea bohea;

von *Demselben.*

Es ist bekannt, dafs das Vorkommen des Caffeïns nicht auf die Kaffebohnen beschränkt ist. Es kömmt ebenso in den

*) Dieselbe Reaction wurde schon von Stenhouse (d. Ann. Bd. XLV S. 370) nach der Oxydation des Caffeïns mit Salpetersäure beobachtet. d. R.

Blättern des Thee's (Thea bohea), in dem Paraguaythee (Ilex paraguayensis), dem Guarana (Früchte der Paullinia sorbilis) vor.

Man mufs das Caffeïn, seiner complexen Zusammensetzung und seines geringen Sauerstoffgehaltes wegen, für eines der Endproducte des Stoffwechsels in den genannten Pflanzen ansehen.

Es ist gewifs nicht nur vom chemischen, sondern auch vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus von Wichtigkeit, diejenigen Substanzen kennen zu lernen, aus denen das Caffeïn in den Pflanzen, die es enthalten, gebildet wird.

Ich habe in der Absicht, diese Thatsachen auszumitteln, die Untersuchung der caffeïnhaltigen Pflanzen unternommen. Diese Untersuchung, welche ich mit der Analyse der Kaffebohnen begonnen habe, wird hier mit der Bestimmung der Zusammensetzung der in den Theeblättern enthaltenen Säuren fortgesetzt.

Der Thee wurde von mehreren Chemikern, in letzter Zeit von Mulder und Peligot untersucht.

Mulder fand im Thee Gerbsäure, Eisensalze schwärzend, Gummi, Extractivstoff, Absatz, Harz, flüchtiges Oel, Wachs, Blattgrün, Pflanzeneiweifs und Theïn, nebst Pflanzenfaser.

Die Elementarzusammensetzung dieser Stoffe wurde, mit Ausnahme des Theïns, nicht ausgemittelt, wefshalb man nicht weifs, was von den, mit Extractivstoff, Harz etc. bezeichneten Körpern zu halten ist.

Peligot hat 1843 den Thee ebenfalls untersucht. Er erklärt den, im Thee enthaltenen stickstoffhaltigen Körper für identisch mit dem Caseïn der Milch und fügte zu den von Mulder aufgefundenen Bestandtheilen noch einen hinzu, eine eigenthümliche Säure, die mit essigsaurem Bleioxyd ein rehfarbiges Salz bildet.

Ich habe die Untersuchung des Thee's wieder vorgenommen, um die Natur der darin enthaltenen Säuren und ihre möglicher Weise bestehende Beziehung zum Caffeïn auszumitteln.

Zu diesem Zwecke wurde Thee*) mit Wasser in der Siedhitze ausgezogen. Ein Pfund Thee wurde zweimal mit zehn Pfund und zum dritten Male mit fünf Pfund destillirtem Wasser gekocht. Die Flüssigkeit ist braun, reagirt weder alkalisch, noch sauer.

Dieses Decoct noch siedendheifs mit einer Bleizuckerlösung vermischt, giebt einen dunkel graubraunen Niederschlag, der gerbsaures Bleioxyd, boheasaures Bleioxyd in kleiner Menge, ferner eine Verbindung von braunen Säuren mit Bleioxyd enthält, welche letztere Zersetzungsproducte der Gerbsäure und Boheasäure sind, die höchst wahrscheinlich in den frischen Theeblättern gänzlich fehlen, aber bei der Behandlung, welche die Theeblätter in China erfahren, ehe sie in den Handel gebracht werden, aus der Gerb- und Boheasäure gebildet werden.

Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist gelb gefärbt, sie setzt nach ruhigem Stehen durch 24 Stunden eine sehr kleine Menge nadelförmiger Krystalle eines Bleisalzes ab, die unter dem Mikroscop sich als vierseitige Prismen zu erkennen geben. Beim Erhitzen bleibt das Bleioxyd in der Form der Krystalle des Salzes zurück. Die Menge dieses Salzes beträgt nicht ganz zwei Grane auf ein Pfund Thee.

Die von diesem Absatz abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit giebt mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd, oder mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt, einen schön eigelben, grofsflockigen Niederschlag, worauf die Flüssigkeit entfärbt erscheint und aufser Caffeïn nur noch Spuren von anderen Substanzen enthält.

Ich will jetzt die Methode beschreiben, die ich befolgt habe, um die Gerbsäure und Boheasäure und ihre Verbindungen darzustellen und ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

---

*) Aller Thee, der zur Untersuchung verwendet wurde, war sogenannter schwarzer Thee, wie er hier zu Lemberg in Paqueten zu 1 Pfund allgemein im Handel vorkommt.

Mulder giebt an, dafs die Gerbsäure des Thee's in keiner Eigenschaft von der Gerbsäure der Galläpfel abweicht. Die von mir angestellten Versuche beweisen die Identität der Gerbsäure von Thea bohea mit der Eichengerbsäure.

Um diese Säure zu analysiren, wurde der graubraune Niederschlag, welchen eine Bleizuckerlösung in dem siedendheifsen Decoct der Theeblätter hervorbringt, mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Gerbsäure, etwas Boheasäure und eine kleine Menge einer krystallisirten Säure *). Die braunen, durch Zersetzung der Gerb- und Boheasäure entstandenen Producte bleiben bei dem Schwefelblei zurück. Um sie darzustellen, zieht man das mit Wasser gewaschene Schwefelblei mit ammoniakalischem Wasser aus und fällt sie mit Essigsäure in Form von voluminösen braunen Flocken. Die Flüssigkeit, welche Gerbsäure und Boheasäure, und eine krystallisirte Säure in kleiner Menge der Gerbsäure beigemengt enthält, wird im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz verdunstet, dann mit absolutem Alkohol vermischt und von einer kleinen Menge einer schleimigen Materie, die dadurch gefällt wird, abfiltrirt und abermals im Vacuum verdunstet. Der Rückstand wird in ganz wenig Wasser gelöst und mit Aether geschüttelt. Der Aether löst etwas Gerbsäure und die beigemengte krystallisirte Säure auf. Die mit Aether ausgezogene, wässerige, syrupdicke Gerbsäurelösung trocknet, im Vacuo über Schwefelsäure zu einer schwach gelbgefärbten, adstringirenden Masse ein. Sie ist in ihren Eigenschaften nicht von der Eichengerbsäure zu unterscheiden. Ihre wässerige Lösung wurde mit Blei-

*) Diese krystallisirte Säure ist keine Gallussäure, sie reagirt nicht auf Eisenoxydsalze, ihr Bleisalz wird an der Luft grün; sie ist also weder Citronen-, Aepfel- noch Fumarsäure etc. Die äufserst kleine Menge, worin sie im Thee enthalten ist, gestattete keine nähere Untersuchung derselben.

zuckerlösung gefällt. Die mit dem Bleioxyd verbundene Substanz gab (nach Abzug des Bleioxyds berechnet) :

	gefunden	berechnet nach C_{18} H_9 O_{12}
Kohlenstoff	50,40	50,94
Wasserstoff	4,20	3,78
Sauerstoff	45,40	45,28
	100,00	100,00.

Die Substanz war im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Der Ueberschufs an Wasserstoff rührt, so wie der Verlust an Kohlenstoff, von einer kleinen Beimengung von boheasaurem Bleioxyd her, das weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff enthält, als die Gerbsäure. Auch war die Substanz im Vacuo nicht bei 100° getrocknet. Genauer entspricht das Resultat der Analyse der Formel : C_{18} H_9 O_{12}, wie folgende Berechnung zeigt :

		berechnet	gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,0	50,70	50,40
9 »	Wasserstoff	112,5	4,20	4,20
12 »	Sauerstoff	1200,0	45,10	45,40
		2662,5	100,0	100,00.

Zu dieser Formel hatten die ersten Analysen des gerbsauren Bleioxyds nach Berzelius und Pelouze geführt.

Ein anderes Mal wurde eine Lösung von Gerbsäure siedend mit einer kochenden Bleizuckerlösung im Ueberschufs vermischt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten, der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

0,8899 Grm. Substanz gaben 0,5739 Grm. Bleioxyd = 64,49 pC. Bleioxyd. Der Niederschlag, den man bei demselben Verfahren mit Eichengerbsäure erhält, giebt 64,0 pC. Bleioxyd.

Es ist an der Identität der Gerbsäure des Thee's mit der Eichengerbsäure nicht mehr zu zweifeln.

Die Boheasäure wurde in Verbindung mit Bleioxyd, mit Baryt und als Hydrat der Analyse unterworfen.

Es ist schwer, die Verbindungen der Boheasäure von constanter Zusammensetzung zu erhalten und jede Spur einer Einmengung von fremden Substanzen zu vermeiden. Die Uebereinstimmung der gefundenen Resultate mit der aufgestellten Formel der Boheasäure, ist übrigens hinreichend, um die Richtigkeit der Letzteren zu beweisen.

Ein Bleisalz der Boheasäure wurde auf folgende Art dargestellt. Das Decoct der Theeblätter wurde noch siedendheifs mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, von dem graubraunen Niederschlag abfiltrirt und durch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit von dem gebildeten geringen Niederschlag abfiltrirt und mit so viel Ammoniak vermischt, bis die saure Reaction der Flüssigkeit dadurch aufgehoben wurde. Der gelbe Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, im Vacuo über concentrirter Aetzkalilösung von Schwefelwasserstoff befreit und mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen. Dieser Niederschlag hat eine weifse, in's Graue ziehende Farbe.

0,6095 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4767 Grm. Kohlensäure und 0,1473 Grm. Wasser.

0,4273 Grm. Substanz gaben 0,2222 Grm. Bleioxyd.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
7	Aeq.	Kohlenstoff	525,0	20,33	21,33
5	„	Wasserstoff	62,5	2,42	2,68
6	„	Sauerstoff	600,0	23,24	23,99
1	„	Bleioxyd	1394,5	54,01	52,00
			2582,0	100,00	100,00.

Diese Zahlen zeigen, dafs etwas weniger Bleioxyd und mehr von der Säure in dem analysirten Salze enthalten war, als der Formel entspricht. Zieht man die 52,00 pC. Bleioxyd ab und berechnet die Zusammensetzung der bleifreien Substanz, so erhält man folgende Zahlen :

			berechnet	gefunden
7	Aeq.	Kohlenstoff	525,0	44,21	44,45
5	»	Wasserstoff	62,5	5,26	5,59
6	»	Sauerstoff	600,0	50,53	49,96
			1187,5	100,00	100,00.

Ein anderes Bleisalz der Boheasäure wurde dargestellt durch Fällen des Theededoctes mit Bleizuckerlösung, Abfiltriren vom entstandenen Niederschlage, Fällen des Filtrats mit Ammoniak, Zersetzen des gelben Niederschlags, nachdem er mit absolutem Alkohol zu Brei angerührt war, mit Schwefelwasserstoffgas, Verdunsten der vom Schwefelbrei abfiltrirten Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure, Lösen in Wasser und Vermischen mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung. Der dabei entstehende eigelbe Niederschlag zeigte folgende Zusammensetzung :

0,8036 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4127 Grm. Kohlenlensäure und 0,1003 Grm. Wasser.

0,9995 Grm. Substanz gaben 0,7138 Grm. Bleioxyd.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
7	Aeq.	Kohlenstoff	525,0	13,58	14,01
4	»	Wasserstoff	50,0	1,29	1,39
5	»	Sauerstoff	500,0	12,95	»
2	»	Bleioxyd	2789,0	72,18	71,43
			3864,0	100,00.	

Nach Abzug des Bleioxyds erhält man für die Boheasäure folgende Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
7 Aeq.	Kohlenstoff	525,0	48,84	49,02
4 »	Wasserstoff	50,0	4,65	4,85
5 »	Sauerstoff	500,0	46,51	46,13
		1075,0.		

Um die Boheasäure in Verbindung mit Baryt zu erhalten, wurde eine Lösung der Säure dargestellt, indem boheasaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung der Säure in Alkohol mit Wasser vermischt und so lange mit Barytwasser versetzt wurde, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Der gelbe Niederschlag wurde bei Abschluſs der Luft abfiltrirt, mit Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, gewaschen.

0,3443 Grm. von der Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,3071 Grm. Kohlensäure und 0,0967 Grm. Wasser.

Die Barytbestimmung gab 44,30 pC. Baryt.

Dieſs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
7 Aeq.	Kohlenstoff	525,0	24,48	24,32
5 „	Wasserstoff	62,5	2,91	3,08
6 „	Sauerstoff	600,0	27,99	28,30
1 »	Baryt	957,0	44,62	44,30
		2144,5	100,00	100,00.

Das Boheasäurehydrat wurde dargestellt durch Zersetzung des mit absolutem Alkohol zu Brei angerührten boheasauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen der vom Schwefelbrei abfiltrirten Flüssigkeit im Vacuo, Lösen des Rückstandes in Wasser und abermaliges Verdunsten im Vacuo. Dieser Rückstand wurde dann bei 100° eine Zeit lang erhalten und dann wieder in den luftleeren Raum gebracht, und dieses Verfahren drei Mal wiederholt; zuletzt blieb die Substanz mehrere Wochen über Schwefelsäure im leeren Raum.

Die Boheasäure stellt im gepulverten Zustande eine blafsgelbe, der Eichengerbsäure ähnliche Masse dar, schmilzt bei 100° zu einem in Fäden ziehbaren, harzartigen, rothen Körper zusammen, zieht mit grofser Begierde Wasser an und zerfliefst, nach einigen Minuten schon zusammenbackend, in kurzer Zeit an der Luft. Sie löst sich in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse auf. Es ist, da man die Substanz nicht heifs mischen darf, um keine Veränderung herbeizuführen, bei der grofsen Begierde derselben, Feuchtigkeit anzuziehen, unmöglich, ihren Wasserstoffgehalt richtig zu bestimmen, er fällt stets zu hoch aus. Die Boheasäure enthält noch eine Spur von Kalk.

0,4100 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6652 Grm. Kohlensäure und 0,2175 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen folgende Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
7 Aeq.	Kohlenstoff	525,0	44,2	44,2
5 »	Wasserstoff	62,5	5,3	5,8
6 »	Sauerstoff	600,0	50,6	50,0
		1187,5	100,0	100,0.

Es wurde aufser den angeführten Verbindungen der Boheasäure noch ein Bleisalz erhalten, das kein zweites Mal von derselben Zusammensetzung hervorgebracht werden konnte und nach der Formel : $C_7 H_3 O_4 PbO$ zusammengesetzt war.

Die angeführten Verbindungen sind ihrer Formel nach folgende :

$$C_7 H_5 O_6, \quad PbO = C_7 H_3 O_4 + PbO + 2 aq.$$
$$C_7 H_4 O_5, 2 PbO = C_7 H_3 O_4 + 2 PbO + aq.$$
$$C_7 H_3 O_4, \quad PbO = C_7 H_3 O_4 + PbO$$
$$C_7 H_5 O_6, \quad BaO = C_7 H_3 O_4 + BaO + 2 aq.$$
$$C_7 H_5 O_6, \quad = C_7 H_3 O_4 + 2 aq.$$

Die Boheasäure hat, wie die Säuren, deren Formel :

$$C_{2m} H_{m-1} O_n$$

ist, überhaupt, die Eigenschaft, Eisenoxydsalze dunkel zu färben;

Eisenchlorid wird davon nicht gefällt, sondern dunkelbraun gefärbt. Die Säure erleidet sehr leicht Veränderungen, ihre wässerige oder alkoholische Lösung kann nicht an der Luft verdampft werden, ohne dafs die Säure eine Zersetzung erfährt. Der trockenen Destillation unterworfen, geht unter Zurücklassung von Kohle eine Flüssigkeit über, die nach Essigsäure riecht und mit Eisenoxydsalzen in Berührung schwarz wird.

Die Quantität der Boheasäure in dem Thee ist sehr gering; man erhält aus einem Pfund Thee nicht mehr als 1,5 Grm. von boheasaurem Bleioxyd im reinen Zustande.

Der Zusammensetzung nach steht die Boheasäure sehr nahe der Gallussäure, wie die Formeln beider zeigen. Gallussäure : $C_7 H_1 O_8$, Boheasäure : $C_7 H_3 O_4$. — Ferner hat die Chinasäure eine ähnliche Zusammensetzung : $C_7 H_4 O_4$.

Sie entsteht höchst wahrscheinlich aus Gallussäure durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasser unter Ausscheidung von 1 Aeq. Sauerstoff in der Theepflanze. Da die Theepflanze Gerbsäure enthält, so liegt nichts Widersprechendes in der Annahme, dafs diese theilweise in den Blättern in Gallussäure übergeht, die durch Wasseraufnahme und Sauerstoffausscheidung in Boheasäure übergeht ; $C_7 H_2 O_4 + HO - O = C_7 H_3 O_4$.

Eine merkwürdige Beziehung findet ferner zwischen der Boheasäure und der Viridinsäure Statt. Die Kaffegerbsäure geht, wie ich in meiner Abhandlung gezeigt habe, unter Einflufs des Sauerstoffs der Luft, bei Gegenwart von Ammoniak, Kalk oder Baryt, in eine braune Säure über, die mit Basen blaue und grüne Salze bildet. Diese Säure, die ich Viridinsäure genannt habe, hat die Formel $C_{14} H_6 O_7$. Die Formel der Boheasäure doppelt genommen, unterscheidet sich von der Formel der Viridinsäure nur durch einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Sauerstoff, wie folgendes Schema zeigt.

$$2\ C_7 H_3 O_4 = C_{14} H_6 O_8 = 2 \text{ Aeq. Boheasäure}$$
$$= C_{14} H_6 O_7\ 1 \text{ Aeq. Viridinsäure} + O.$$

Die Viridinsäure ist in den Kaffebohnen fertig gebildet enthalten; die grünliche Farbe der Kaffebohnen rührt von viridinsaurem Kalk (und Bittererde?) her. Ferner mufs sich aus Kaffegerbsäure beim Keimen der Kaffebohnen ebenfalls Viridinsäure bilden, da kaffegerbsaure Salze nicht mit kalkhaltigem oder ammoniakhaltigem Wasser und Luft in Berührung kommen können, ohne dafs viridinsaurer Kalk und Ammoniak entstehen.

Diese Angaben werden hinreichen, zu zeigen, dafs die Viridinsäure und Boheasäure in einer bestimmten Beziehung zu einander und zum Caffeïn stehen, zu dessen Bildung sie als Material dienen.

In *welcher* Beziehung das Caffeïn zur Viridinsäure und Boheasäure steht, wird sich aus einer in wenigen Wochen erscheinenden Abhandlung über das Caffeïn und seine Constitution ergeben.

Ueber ein merkwürdiges Vorkommen von metallischem Kupfer in zersetztem Basalt;

von *R. Rhodius*.

Auf dem Virneberg oder der St. Josephsgrube bei Rheinbreitbach wird der Grubenbau auf einem Gang geführt, welcher im Grauwackengebirge aufsetzt. Er besteht in der Regel aus zwei, zuweilen auch aus drei nebeneinander liegenden Trümmern, und man kann annehmen, dafs der Gang auf einer Längenausdehnung von 170 — 200 Lachtern bekannt und im Bau gewesen ist. Es scheint, dafs schon die Römer im Virneberg Bergbau getrieben haben, denn in den alten Halden finden sich

römische Münzen von Antonius Pius und viele alte Arbeiten im festesten Ganggestein geben ein unverkennbares Zeugnifs, dafs sie vor der Erfindung des Schiefspulvers betrieben worden sind.

Die Gangmasse besteht aus Quarz, der theils in splittrigen Hornstein übergeht, theils aber viele Drusenräume umschliefst, die meistens mit tropfsteinartigem Chalcedon ausgekleidet sind.

Die in der oberen Teufe der Grube vielfach vorkommenden Sauerstoffverbindungen des Kupfers (Rothkupfererz, Malachit und Phosphorochalcit, dessen Analyse ich Bd. LXII S. 369 dieser Annalen publicirt habe) verwandeln sich, je tiefer man in die Grube eindringt, in derbe Schwefelverbindungen des Kupfers, vorzugsweise in Buntkupfererz und in Kupferglaserz, deren Kupfergehalt, nach von mir damit vorgenommenen Bestimmungen, durchschnittlich 50 — 55 pC. beträgt. Der Gang wird gleichzeitig an diesen Stellen deutlich geschlossener, und die oben sich findende amorphe Kieselerde (Chalcedon) geht unten in der Tiefe völlig in krystallinische, in Quarz über.

Der Buntkupfererzgang berührt und durchschneidet an mehreren Orten ein basaltisches, zersetztes Gestein, welches stets, und nur an den Berührungsstellen mit dem Erzgang, von metallisch glänzenden, papierdünnen Blättchen von reinem gediegenen Kupfer durchsetzt ist. Auf dieses Vorkommen des Kupfers hat schon H. Nöggerath, als er im vorigen Jahre die Grube meines Vaters befahren hatte, in einem Schreiben an v. Leonhard*) aufmerksam gemacht.

Da bis jetzt über die chemischen Verhältnisse des obigen basaltischen Gesteins keine Angaben vorliegen, die einen Zusammenhang der Zersetzung der Kupfererze mit der des Gesteins selbst feststellen, in welchem sich das Kupfer metallisch

*) Jahrbücher für Mineralogie, Geologie und Petrefactenkunde, 1846, 4. Heft S. 457.

abgelagert, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will und unter dessen Leitung, die chemische Untersuchung des basaltischen Gesteins und des davon eingeschlossenen Olivins und Magneteisens ausgeführt und die Resultate davon in dem Nachfolgenden niedergelegt.

1. *Das basaltische Gestein.*

Dasselbe ist, wie die chemische Natur der von ihm eingeschlossenen Mineralien zu erkennen giebt, unzweifelhaft Basalt in sehr weit vorgeschrittenem Zustande der Zersetzung. Seine Farbe ist grau, etwas in's Grünliche hinüberspielend; sein Bruch ist uneben, an manchen Stellen fast schalig, und schon mit blofsem Auge lassen sich darin zwei verschiedene Mineralien erkennen, wovon das eine hellgrün bis dunkelgrün und wachsglänzend den *Olivin* darstellt, das andere besitzt eine schwarze Farbe und ist nach der qualitativen Untersuchung titansäurehaltiges Magneteisen. Das basaltische Gestein, wie der darin eingeschlossene Olivin, sind schon in einem solchen Stadium der Verwitterung, dafs sie sich schon mit dem Nagel ritzen lassen und mit Wasser befeuchtet, zu einem lockeren Pulver zerfallen.

Häufig ist dieses Gestein so reichlich mit den dünnen Kupferblättchen, die oft mehrere Zoll lang und breit sind, nach allen Richtungen durchzogen, dafs es durch einen geringen Schlag in bohnen- bis nufsgrofse Stücke zerfällt, von denen ein jedes sich aus dem Metallblättchen wie aus einer Hülle herausschält. Man ersieht hieraus, dafs das Kupfer in gelöster Form einer das Gestein zersetzenden Flüssigkeit folgte und sich erst nach und nach metallisch ausschied.

Das specifische Gewicht dieses zersetzten Basalts fand ich = 1,87; vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar; beim Erhitzen im Kolben liefert er Wasser von völlig neutraler Reaction, und als äufserst feines Pulver wird er von concentrirter Salzsäure vollkommen zersetzt; in der abgeschiedenen Kieselerde finden

sich nur dann Spuren von Eisenoxydul und Bittererde, wenn das Gestein vor der Digestion nicht gehörig gepulvert war.

Die durch die qualitative Untersuchung ermittelten Bestandtheile des sorgfältig von allem darin sichtbar vorhandenen Olivin und Magneteisen befreiten Basalts sind : Kieselerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Bittererde und Thonerde; besondere, auf Alkalien angestellte Versuche ergaben deren völlige Abwesenheit.

Bei der quantitativen Analyse wurde die Kieselerde wie gewöhnlich abgeschieden, aus dem Filtrat, nach der Neutralisation mit Ammoniak das Eisen und die Thonerde zusammen durch Schwefelammonium gefällt und nach dem Auswaschen die Thonerde von dem Schwefeleisen durch Kochen mit Kali getrennt; die Bittererde wurde als phosphorsaures Salz gewogen.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls wurde der Basalt in einem mit kohlensaurem Gas gefüllten Gefäfse mit Salzsäure zerlegt, die Flüssigkeit alsdann mit einem Ueberschufs an kohlensaurem Baryt einige Zeit in Berührung gelassen und aus dem Filtrat, nach der Entfernung des Baryts und Behandeln mit etwas Salpetersäure, das Eisenoxyd durch Kochen bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure gefällt. — Die Resultate der mit zwei verschiedenen Stücken ausgeführten Analysen sind folgende :

I. 1,702 Grm. des sorgfältig getrockneten Basalts lieferten 0,790 Grm. Kieselerde, 0,370 Grm. Thonerde, 0,505 Grm. phosphorsaure Bittererde und 0,404 Grm. Eisenoxyd.

Die Eisenoxydulbestimmung lieferte auf dieselbe Menge Basalt 0,384 Grm. Eisenoxyd.

II. 1,318 Grm. zersetzten Basalts lieferten 0,653 Grm. Kieselerde, 0,341 Grm. Thonerde, 0,361 Grm. phorphorsaure Bittererde und 0,202 Grm. Eisenoxyd.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls gab 0,193 Grm. Eisenoxyd.

Hieraus berechnet sich für die Zusammensetzung des zersetzten Basalts :

	I.	II.
Kieselerde	46,4	49,6
Thonerde	21,7	25,9
Eisenoxyd	1,1	0,6
Eisenoxydul	20,2	13,1
Bittererde	10,8	10,0
	100,2	99,2.

Man ersieht aus diesen Analysen sogleich, dafs sich dieses zersetzte und durch Säuren vollkommen zersetzbare Gestein von dem Basalt durch die gänzliche Abwesenheit von allem Kalk und allen Alkalien unterscheidet; eine weitere Vergleichung mit der Zusammensetzung von unzerlegtem Basalt wäre nutzlos, da letzerer ein je nach seinem Vorkommen etc. wechselndes Verhältnifs seiner Bestandtheile zeigt.

2. *Der Olivin des basaltischen Gesteins.*

Er ist den zersetzenden Einflüssen so wenig entgangen, als das ihn umschliefsende Gestein selbst; seine ursprüngliche Härte und Sprödigkeit sind verschwunden, sein Glasglanz und seine Durchsichtigkeit haben einem mehr oder weniger lebhaften Wachsglanz und einer völligen Undurchsichtigkeit Platz gemacht, während nur die verschiedenen Nuancen seiner grünen Farbe der Zerstörung trotzten. Sein specifisches Gewicht fand ich = 1,98. Von concentrirter Salzsäure wird er vollkommen zersetzt, indem sich die Kieselerde weifs und pulverig abscheidet. Er liefert beim Erhitzen etwas Wasser.

Die qualitative Analyse ergab Kieselerde, Bittererde, Eisenoxydul und wenig Eisenoxyd als Bestandtheile, die quantitativ in derselben Weise ermittelt wurden, wie im Vorhergehenden erwähnt.

Die Resultate zweier, mit verschiedenen Proben vorgenommenen Analysen sind :

I. 1,341 Grm. des getrockneten Minerals gaben 0,660 Grm. Kieselerde, 0,615 Grm. phosphorsaure Bittererde und 0,4899 Grm. Eisenoxyd.

Die Bestimmung des als Oxydul vorhandenen Eisens lieferte 0,470 Grm. Eisenoxyd.

II. 0,760 Grm. lieferten 0,408 Grm. Kieselerde, 0,374 Grm. phosphorsaure Bittererde und 0,226 Grm. Eisenoxyd. — 0,403 Grm. Olivin gaben ferner 0,117 Grm. Eisenoxyd, die als Oxydul zugegen waren.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Kieselerde	49,2	53,6	51,4
Eisenoxydul	31,5	26,1	28,8
Eisenoxyd	1,4	0,7	1,0
Bittererde	16,8	18,0	17,4
	98,9	98,4	98,6.

Versucht man auf diese Verhältnisse eine Formel zu berechnen, so erhält man als nächsten Ausdruck :

$$2\,Si\,O_2,\ MgO,\ FeO.$$

Diese verlangt in 100 Theilen :

Kieselerde	52,7
Eisenoxydul	29,8
Bittererde	17,5
	100,0.

Der unverwitterte Olivin, wie z. B. der aus dem Basalte des Vogelsberges bei Giefsen, hält im Durchschnitt 40 pC. Kieselerde, 50 pC. Bittererde und 8 — 9 pC. Eisenoxydul, er wird betrachtet als halbkieselsaure Bittererde $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\FeO\end{matrix}\right\} + Si\,O_2$, in der ein Theil der letzteren Base durch Eisenoxydul vertreten ist. Nimmt man an, in dem Olivin, aus dem obiges Zersetzungsproduct entstand, sey 1 Aeq. Bittererde durch 1 Aeq. Eisen-

oxydul ersetzt gewesen (eine Annahme, die hier nur zur Vereinfachung der Darstellung des Zersetzungsprocesses gemacht wird), so haben 2 Aeq. desselben die Hälfte ihres Bittererde- und Eisenoxydulgehaltes verloren, während das in Obigem analysirte, wachsglänzende Product der Verwitterung in dem basaltischen Gestein zurückblieb :

2 Aeq. Olivin	2 Si O_2 +	2 MgO +	2 FeO
Zersetztes Olivin	2 Si O_2 +	MgO +	FeO
Ausgetreten sind		MgO +	FeO.

Offenbar ist indessen das Verhältnifs der ausgetretenen Bittererde ein weit gröfseres gewesen, eben weil sie sicher in dem unzersetzten Mineral in gröfserer Menge zugegen war und weil sie als stärkere Base mit der zersetzenden Säure vorzugsweise in eine lösliche Verbindung übergegangen ist.

3. *Analyse des titansäurehaltigen Magneteisens.*

Es findet sich in dem zersetzten Basalt niemals krystallinisch, sondern immer derb, als dichte oder körnige Massen, ohne das geringste Zeichen von Zersetzung. Es ist eisenschwarz, stark magnetisch, von muscheligem Bruch und hat ein specifisches Gewicht = 5,1; eine Härte = 5,8 — 6,5. Vor dem Löthrohr schmilzt es nicht und wird von concentrirter Salzsäure vollkommen gelöst.

Die qualitative Analyse zeigte, neben Eisenoxyd und Oxydul, auch eine nicht unbeträchtliche Menge von Titansäure. Die Titansäure wurde durch Kochen der salzsauren Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak vollständig ausgefällt, geglüht und gewogen; in dem Filtrat bestimmte man das Eisen als Oxyd, nach der Oxydation mittelst Salpetersäure.

Es lieferten so 0,986 Grm. des Minerals 0,095 Grm. Titansäure und 0,928 Grm. Eisenoxyd.

Die hieraus hervorgehenden procentischen Zahlen stimmen,

wie man sieht, nahezu mit der von Rammelsberg*) für das sogenannte Magneteisen des Basalts von Unkel überein:

	Magneteisen von Rheinbreitbach	Unkel
Eisen	65,87	64,1
Sauerstoff	24,50	24,4
Titansäure	9,63	11,5
	100,00	100,0

Aus den vorstehenden Thatsachen läfst sich nun folgende Erklärung für die Zersetzung des Basalts und Olivins und die gleichzeitig erfolgende Ausscheidung des Kupfers in metallischer Form geben.

Die Schwefelverbindungen des Kupfers und Eisens, die als Buntkupfererz, wie oben erwähnt, das basaltische Gestein durchsetzen, verwandelten sich, in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit, in die in Wasser löslichen schwefelsauren Oxyde oder Oxydule der beiden Metalle, und diese folgen nun dem mit verwesenden organischen Materien geschwängerten Tagewasser, welches langsam das basaltische Gestein durchsickert. Auf diesem Wege durch das Gestein mufs die Reduction des schwefelsauren Kupferoxyds, das wahrscheinlich durch Eisenoxydulsalz schon in Kupferoxydulsalz verwandelt war, vollkommen vor sich gehen; der Sauerstoff des Oxyds tritt in Verbindung mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Materie, und die freiwerdende Schwefelsäure entzieht nun dem Basalt die in ihm enthaltenen Basen nach Mafsstab ihrer Verwandtschaft und der Löslichkeit ihrer schwefelsauren Salze. Das reducirte Kupfer lagert sich zwischen den Spaltflächen des zersetzten Gesteins,

*) Poggend. Annal. Bd. LIII S. 129.

analog wie bei einem galvanoplastischen Processs in dünnen, zusammenhängenden, metallisch glänzenden Blättchen ab.

In Folge dieser zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure sind dem Basalte nach und nach die Alkalien, so wie aller Kalk entzogen worden, und der Olivin mufste die Bittererde in gröfserem Verhältnisse abgeben, als das Eisenoxydul; das Magneteisen blieb unzersetzt.

Ich habe, um mich von der Richtigkeit dieses Vorgangs zu überzeugen, das Wasser, welches man in der Nähe des zersetzten Basaltgangs auffangen kann, einer Untersuchung unterworfen. Die qualitative Analyse ergab sogleich als wesentliche Bestandtheile schwefelsaure Bittererde und schwefelsauren Kalk, aufserdem enthält es sehr kleine Mengen von Kieselerde und Eisenoxydul, in Kohlensäure gelöst; es reagirt völlig neutral, giebt mit Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung (ist also Kupferfrei) und enthält auch kein in Wasser lösliches Eisensalz. Alkalien waren nicht darin aufzufinden. Eine quantitative Bestimmung ergab folgende Mengen von schwefelsaurer Bittererde und schwefelsaurem Kalk auf 10,000 Theile des Wassers:

Schwefelsaure Bittererde 6,36
Schwefelsauren Kalk „3,95.

Nach diesen Bestimmungen führt ein jedes Pfund des das basaltische Gestein durchsickernden Wassers beinahe 5 Gran (genauer 4,88 Gran) schwefelsaure Bittererde und 3 Gran Gyps mit sich, was wohl den gänzlichen Mangel an Kalk und Alkalien in dem schon zersetzten Basalt und die bedeutende Abnahme an Bittererde in dem Olivin hinreichend erklärt.

Analyse des Mineralwassers zu Liebenstein im Herzogthume Sachsen-Meiningen;

von *J. Liebig.*

Die Temperatur der Quelle war am 3. August 1846 Mittags 12 Uhr 9,9° C., während die der Luft 26,4° C. war.

Das specifische Gewicht des Wassers ist bei einer Temperatur von 20° C. $= \frac{171{,}003}{170{,}636} = 1{,}0025$.

Frisch aus der Quelle geschöpft, ist das Wasser klar, entwickelt eine sehr bedeutende Menge Kohlensäure, es hat einen angenehm prickelnden, schwach salzigen, nicht unangenehmen Eisengeschmack, ist völlig geruchlos und trübt sich einige Stunden an der Luft stehend, indem sich ein gelblichbrauner Niederschlag absetzt. Auf Flaschen gefüllt, welche gut verkorkt und versiegelt wurden, setzte es ebenfalls einen reichlichen, gelblichbraunen Niederschlag ab, woher es wohl nicht versendet werden kann, ohne einen bedeutenden Antheil seines Eisengehaltes zu verlieren.

Qualitative Analyse.

Das klare Wasser zum Sieden erhitzt, trübt sich, es scheidet sich ein häufiger gelblicher Niederschlag ab, der Kohlensäure, Kieselsäure, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd enthält, während das abfiltrirte Wasser, welches schwach aber deutlich alkalisch reagirt, frei von Eisen ist und Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Chlor und Schwefelsäure enthält.

100 Pfund Wasser bis auf 3 Pfund eingedampft, wurden, nachdem man den entstandenen Niederschlag abfiltrirt hatte, für die Untersuchung auf Lithion, Brom und Jod verwendet, zu

welchem Zwecke die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, nochmals zur Trockene verdampft und mit Weingeist behandelt wurde; der Rückstand des eingedampften Filtrates mufste das Brom, Jod und Lithion enthalten. Bei Anwendung von saurem schwefelsaurem Kali und Flufsspath zeigte das Löthrohr kein Lithion, auch wurde beim Eindampfen mit phosphorsaurem Natron kein Niederschlag gebildet, der auf Gegenwart des Lithions hätte schliefsen lassen. Beim Vermischen der Auflösung mit Stärkekleister und Anwendung von Chlor entstand keine blaue Färbung, auch zeigte sich keine gelblichrothe Färbung, die bei Gegenwart von Brom, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit hätte eintreten müssen.

Für die Untersuchung auf Ammoniak wurden 2000 Grm. Wasser mit Schwefelsäure versetzt, in einer Retorte auf circa 100 Grm. eingedampft, mit Aetznatron vermischt, gekocht und die Dämpfe in Salzsäure geleitet, nachdem man sich zuvor von ihrer alkalischen Reaction überzeugt hatte. Die Salzsäure mit Platinchlorid eingedampft, zeigte bei der Behandlung mit Aetheralkohol eine geringe Quantität Platinsalmiak.

Bei der Untersuchung des Ockers, welcher sich in nicht unbeträchtlicher Menge in den Abflufsröhren der Quelle absetzt, wurde neben Quellsäure und Quellsatzsäure, eine geringe Quantität Phosphorsäure und Arsensäure nachgewiesen. Der Ocker wurde nämlich mit Salzsäure behandelt, mit schwefliger Säure gekocht, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure präcipitirt. Getrocknet mit Soda und Cyankalium in einem Strom von Kohlensäure erhitzt, entstand ein deutlicher Spiegel von Arsenik, der beim Erhitzen den bekannten knoblauchartigen Geruch entwickelte. Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt

neben Spuren von Thonerde, auch Phosphorsäure, während Eisenoxydul den Hauptbestandtheil bildete.

Quantitative Analyse.

Wie bei allen Mineralwassern, welche durch's Kochen getrübt werden, zerfiel auch hier dieselbe in die Untersuchung des beim Kochen entstehenden Niederschlages und in die der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

1. *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

	Auf 1000 Thle. Wasser
a) 684 Grm. Wasser gaben 0,989 Grm. bei 150° getrockneten Rückstand	1,4451
b) 702 Grm. Wasser gaben 1,013 Grm. bei 150° getrockneten Rückstand	1,4422
Mittel	1,4436.

2. *Bestimmung der Kieselsäure.*

a) 684 Grm. Wasser gaben 0,0065 Grm. Kieselsäure	0,00934
b) 702 Grm. Wasser gaben 0,0062 Grm. Kieselsäure	0,00884
Mittel	0,00909.

3. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

	Auf 1000 Thle. Wasser
a) 855 Grm. Wasser gaben 0,376 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,12742 Grm. Schwefelsäure	0,14877
b) 725 Grm. Wasser gaben 0,328 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,112829 Grm. Schwefelsäure	0,15530
Mittel	0,15203.

4. *Bestimmung des Chlors.*

	Auf 1000 Thle. Wasser
a) 342 Grm. Wasser gaben 0,363 Grm. Chlorsilber = 0,08977 Grm. Chlor	0,2624
b) 342 Grm. Wasser gaben 0,361 Grm. Chlorsilber = 0,08927 Grm. Chlor	0,2609
Mittel	0,2616

5. *Bestimmung der Kohlensäure.*

704 Cubikcentimeter Wasser = 705,176 Grm. gaben, mit Chlorcalcium und Ammoniak zu verschiedenen Zeiten an der Quelle gefällt :

1) Kohlensaure Erden bei 100° getrocknet	4,927
2) » » » » »	4,798
3) » » » » »	4,875
Summa	14,600.

Von diesen 14,600 Grm., nachdem sie gut gemischt, gaben :

a) 0,890 Grm. 202 Cubikcentimeter Kohlensäure von 26° C. bei 759 M.Meter Barometerstand	2,6936
b) 0,991 Grm. 229 Cubiccentimeter Kohlensäure von 26° C. bei 759 M.Meter Barometerstand	2,7425
c) 1,497 Grm. 0,581 Grm. Kohlensäure	2,6349
d) 1,413 » 0,556 » »	2,6714
Mittel	2,6855.

6. *Bestimmung des Eisens.*

a) 734 Grm. Wasser gaben 0,039 Grm. Eisenoxyd = 0,05655 kohlensaures Eisenoxydul	0,07698
b) 760 Grm. Wasser gaben 0,041 Grm. Eisenoxyd = 0,05945 kohlensaures Eisenoxydul	0,07823
Mittel	0,07761.

7. *Bestimmung des Totalgehalts an Kalk.*

	Auf 1000 Thle. Wasser
a) 702,5 Grm. Wasser gaben 0,402 Grm. kohlensauren Kalk = 0,22526 Kalk	0,3206
b) 764,5 Grm. Wasser gaben 0,436 Grm. kohlensauren Kalk = 0,24416 Kalk	0,3194
Mittel	0,3200.

8. *Bestimmung des Totalgehalts an Magnesia.*

a) 702,5 Grm. Wasser gaben 0,024 Grm. phosphorsaure Magnesia = 0,08746 Magnesia	0,1245
b) 764,5 Grm. Wasser gaben 0,025 Grm. phosphorsaure Magnesia = 0,0938 Magnesia	0,1227
Mittel	0,1236.

9. *Bestimmung der Alkalien.*

Das Wasser wurde mit Baryt gekocht, der Ueberschufs durch kohlensaures Ammoniak entfernt, das Filtrat eingedampft, stark erhitzt, mit Salzsäure befeuchtet und nochmals erhitzt, bis zum Glühen des Bodens der Platinschale; das nach dem Auflösen in Wasser Rückständige wurde vom Gewichte abgezogen.

a) 684 Grm. Wasser gaben 0,329 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium; diese gaben 0,053 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,01618 Chlorkalium.

0,329 =	Chlornatrium	0,3128	0,4573
	Chlorkalium	0,01618	0,0237

b) 764,5 Grm. Wasser gaben 0,3695 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium, woraus erhalten wurden 0,059 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,01802 Chlorkalium.

0,3695 =	Chlornatrium	0,35140	0,4598
	Chlorkalium	0,01802	0,0235
Mittel	Chlornatrium		0,4585
	Chlorkalium		0,0236.

10. *Bestimmung des beim Kochen entstehenden Niederschlags.*

	Auf 1000 Thle. Wasser
a) 1513 Grm. Wasser zwei Stunden gekocht, während das verdampfende Wasser ersetzt wurde, gaben 1,034 Grm. bei 100° getrockneten Niederschlags	0,6834
b) 855 Grm. Wasser gaben, ebenso behandelt, 0,581 Grm. Niederschlag	0,6790
Mittel	0,6812.

Diese 1,034 Grm. Niederschlag aus 1513 Grm. Wasser gaben:

Kohlensauren Kalk 0,830 Grm.	0,5485
Eisenoxyd 0,077 = kohlensaurem Eisenoxydul 0,1119 Grm.	0,0739
Phosphorsaure Magnesia 0,133 = kohlensaure Magnesia 0,1007 Grm.	0,0666
Kieselsäure 0,0075 Grm.	0,0050
Summa	0,6940.

11. *Bestimmung der schwefelsauren Kalkerde.*

a) 1513 Grm. Wasser gekocht und filtrirt, gaben 0,0277 Grm. kohlensauren Kalk = 0,01555 Kalk	0,01028
b) 659 Grm. Wasser gekocht und filtrirt, gaben 0,015 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,0084 Kalk	0,01154
Mittel	0,01091.
0,01091 Grm. Kalk entsprechen schwefelsaurem Kalk	0,02650.

12. *Controle der Kalkbestimmung.*

	Auf 1000 Thle. Wasser
In 10. a) wurde gefunden 0,5485 Grm. kohlensaurer Kalk = Kalk	0,30716
In 11. a) und b) wurde gefunden 0,0265 Grm. schwefelsaurer Kalk = Kalk	0,01091
Summa	0,31807
Der Totalgehalt an Kalk beträgt nach 7.	0,32000.

13. *Bestimmung der Magnesia im gekochten Wasser.*

a) Die von 11. a) abfiltrirte Flüssigkeit gab 0,336 Grm. phosphorsaure Magnesia = 0,12317 Magnesia	0,08141
b) Die von 11. b) abfiltrirte Flüssigkeit gab 0,151 Grm. phosphorsaure Magnesia = 0,05544 Magnesia	0,08413
Mittel	0,08327

14. *Controle der Magnesiabestimmungen.*

Nach 10. enthält der durch Kochen entstehende Niederschlag	0,0322	Magnesia
» 13. » das gekochte Wasser	0,08327	»
Summa	0,11547	»

Nach 8. ist der Totalgehalt an Magnesia 0,12360.

Zusammenstellung.

1000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten:

a) in wägbarer Menge vorhanden.

		SO_3	NaCl	KCl	Cl	CaO	MgO	CO_2
Schwefelsaures Natron . .	0,22056	0,12378	0,18174					
Schwefelsaures Kali . . .	0,02757	0,01266		0,02360				
Chlornatrium	0,27680		0,27680		0,16710			
Chlormagnesium	0,12814				0,09450		0,05508	
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,02650	0,01559				0,0109		
Kohlensaure Magnesia . . .	0,14161						0,06852	0,07309
Kohlensaurer Kalk	0,55196					0,3091		0,24285
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,07761							0,02664
Kieselerde	0,00909							
	1,45984	0,15203	0,45854	0,02360	0,26160	0,3200	0,12360	0,34258
Freie Kohlensäure	2,34292 = 1611 Cubikcentimeter bei 9,9° C. und 0,76 Meter Bar.							2,34292
							Kohlensäure	2,68550.

b) In unwägbarer Menge vorhanden:

Phosphorsaure Thonerde, arsenigsaures Eisenoxyd, Quellsäure, Quellsatzsäure, organische Materie.

Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

Schwefelsaures Natron .	1,6939 Gran
Schwefelsaures Kali . .	0,2117
Chlornatrium	2,1258
Chlormagnesium	0,9841
Schwefelsaurer Kalk . .	0,2035
Kohlensaure Magnesia . .	1,0875
Kohlensaurer Kalk . . .	4,2390
Kohlensaures Eisenoxydul	0,5960
Kieselerde	0,0698
	11,2113
Freie Kohlensäure . . .	17,9860

= 31,010 Cubikzoll von 9,0° C. und 0,76 M. Barometerstand.

Untersuchung der Mineralquelle zu Kostreiniz in der untern Steyermark;

von Dr. *Franz Hruschauer.*

Der vulkanische Boden der südlichen Steyermark fördert zahlreiche Mineralquellen zu Tage, von denen der Rohitscher Sauerbrunnen und die Quellen des Thales von Gleichenberg schon lange weit über den Gränzen des Heimathlandes bekannt geworden sind. — In neuerer Zeit hat eine bei dem Orte Kostreiniz in der südöstlichen Steyermark entspringende Quelle

die Aufmerksamkeit der Sachkundigen in Anspruch genommen und wird bereits in sehr bedeutender Menge versendet. Sie kommt aus glimmrigem Sandmergel, dessen Unterlage Grünstein ist, hervor, wurde mit aller Sorgfalt gefafst und gab bei der chemischen Untersuchung folgende Resultate :

Das Wasser der Kostreinizer Quelle ist klar, prickelnd, angenehm kühlend, hintennach alkalisch schmeckend.

Die Temperatur fand ich bei 17° C. Luftwärme = 13° C.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Der Vergleich eines bestimmten Volumen destillirten Wassers mit einem gleichen Volumen Wassers aus der Kostreinizer Quelle gab bei 18° C. das Verhältnifs 88,885 : 89,638, woraus das specifische Gewicht des Letzteren = 1,00858 folgt.

Qualitative Analyse.

Beim Stehen an der Luft trübt sich das Wasser unter Entwickelung von kohlensaurem Gas. Beim Kochen scheidet es einen weifsen reichlichen Niederschlag aus und reagirt dann stark alkalisch. Es wurde daher die qualitative Untersuchung in die Ausmittelung der beim Kochen niederfallenden und in die der aufgelöst bleibenden Bestandtheile getheilt.

A. *Ausmittelung der Basen.*

1. Untersuchung des beim Kochen sich bildenden Niederschlags. — Der Niederschlag wurde mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, in welcher er sich unter starkem Aufbrausen löste, die Lösung wurde mit etwas Salpetersäure gekocht und auf folgende Weise untersucht :

1) Ammoniak zu einem Antheile dieser Flüssigkeit gesetzt, gab eine geringe Menge eines flockigen gelben Niederschlags. Derselbe wurde abfiltrirt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit

reiner Kalilauge im Ueberschusse erwärmt. Es entstand ein rostfarbener Niederschlag in geringer Menge = Eisenoxyd. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und Ammoniak hinzugefügt; es zeigte sich ein weifser flockiger Niederschlag = Thonerde.

2) Kleesaures Ammoniak bewirkte in dem Filtrate von 1) einen deutlichen Niederschlag = Kalk.

3) Phosphorsaures Natron gab in dem Filtrate von 2) einen reichlichen krystallinischen Niederschlag = Bittererde. Da sich die Basen beim Kochen des Wassers abgeschieden haben, so sind selbe als doppeltkohlensaure Salze darin aufgelöst.

4) Das Eisenoxyd von 1) wurde vor dem Löthrohre mit Borax und Soda geprüft, es liefsen sich ganz schwache Spuren von Mangan entdecken.

2. Untersuchung des gekochten und filtrirten Wassers. — Es zeigt, wie bereits angeführt, stark alkalische Reaction, welche auf ein kohlensaures Alkali hinweist. Die Abwesenheit eines solchen schliefst die Gegenwart aller dadurch fällbaren Oxyde aus und macht jede Prüfung darauf unnöthig.

1) Ein Theil des gekochten Wassers wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand gab sich vor dem Löthrohre als Natronverbindung zu erkennen.

2) Ein gröfserer Theil des gekochten Wassers wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, eingedampft, geglüht und mit Platinchlorid versetzt, es erfolgte deutliche Kalireaction.

3) Eine andere Menge gekochten Wassers wurde mit phosphorsaurem Natron zur Trockene verdampft, der Rückstand löste sich in Wasser leicht und vollständig, keine Spur von Lithion.

B. *Ausmittelung der Säuren.*

1) Die Erkennung der Kohlensäure bedurfte keines besonderen Versuchs.

2) In dem mit Salpetersäure übersättigten Wasser erzeugte salpetersaure Silberoxydlösung einen reichlichen, weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag = Chlor.

3) Eine bedeutendere Menge des Niederschlags von 2) wurde bis auf einen kleinen Rückstand in Ammoniak gelöst, das ungelöst Zurückgebliebene war selbst in sehr verdünntem Ammoniak leicht löslich, keine Spur von Jod.

4) Chlorbarium brachte in dem mit Chlorwasserstoffsäure übersättigten und gekochten Wasser einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag hervor = Schwefelsäure.

5) Die Thonerde von 1) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit so viel Weinsäure versetzt, dafs Ammoniak keinen Niederschlag in selber hervorbrachte. Eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium erzeugte in dieser ammoniakalischen Flüssigkeit einen weifsen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia = Phosphorsäure.

6) Ein Theil des Wassers wurde mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockene verdampft, der Rückstand liefs beim Wiederauflösen ein weifses, in kohlensaurem Kali beim Kochen lösliches Pulver zurück = Kieselsäure.

Quantitative Analyse.

I. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Eine gewogene Menge Mineralwasser wurde mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs versetzt und erwärmt, hierauf mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgesüfst und gewogen.

Es wurden drei Versuche gemacht:

I. 701,850 Grm. Wasser gaben 0,029 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0100 Grm. Schwefelsäure, oder in 10000 Theilen 0,142

II. 602,505 Grm. Wasser gaben 0,027 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0093 Grm. Schwefelsäure, oder in 10000 Theilen 0,154

III. 500,350 Grm. Wasser gaben 0,022 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0076 Grm. Schwefelsäure, oder in 10000 Theilen 0,152

Mittel daraus 0,149.

II. *Bestimmung des Chlors.*

Eine gewogene Menge Mineralwasser wurde mit Salpetersäure angesäuert, erwärmt und dann durch Zugufs von salpetersaurer Silberlösung gefällt.

Es wurden zwei Versuche gemacht:

I. 107,735 Grm. Wasser gaben 0,315 Grm. Chlorsilber = 0,0777 Grm. Chlor, in 10000 Theilen 1,906

II. 309,155 Grm. Wasser gaben 0,234 Grm. Chlorsilber = 0,0577 Grm. Chlor, in 10000 Theilen 1,866

Mittel daraus 1,886.

III. *Bestimmung der Kalkerde.*

Mit Salpetersäure übersättigtes, durch Kochen von Kohlensäure und durch Ammoniak von Eisenoxyd und Thonerde befreites Wasser wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt.

Zwei Bestimmungen gaben:

I. 1156,140 Grm. Wasser 0,160 Grm. kohlensauren Kalk, in 10000 Theilen 1,384

II. 605,000 Grm. Wasser 0,082 Grm. kohlensauren Kalk, in 10000 Theilen 1,355

kohlensaure Kalkerde im Mittel 1,369

darin Kalkerde 0,771.

IV. *Bestimmung der Bittererde.*

Das Filtrat von der kleesauren Kalkerde wurde mit phosphorsaurem Natron versetzt und längere Zeit erwärmt.

I. 1010,000 Grm. Wasser gaben 0,504 Grm. phosphorsaure Bittererde, entsprechend 0,382 Grm. kohlensaure Bittererde, in 10000 Theilen 3,157

II. 617,560 Grm. Wasser gaben 0,247 Grm. phosphorsaure Bittererde, entsprechend 0,187 Grm. kohlensaure Bittererde, in 10000 Theilen 3,028

kohlensaure Bittererde im Mittel 3,092

darin Bittererde 1,495.

V. *Bestimmung des Eisens.*

Das Mineralwasser wurde mit Salpetersäure zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalihydrat gefällt.

Zwei Bestimmungen gaben:

I. 1004,365 Grm. Wasser 0,016 Grm. Eisenoxyd, in 10000 Theilen 0,159

II. 1000,960 Grm. Wasser 0,015 Grm. Eisenoxyd, in 10000 Theilen 0,150

daraus das Mittel 0,154

entsprechend in 10000 Thln. kohlensaures Eisenoxydul 0,225.

VI. *Bestimmung der Thonerde.*

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte kalihaltige Flüssigkeit, in welcher die Thonerde gelöst war, wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und die Thonerde mit Ammoniak herausgefällt.

Wie aus der qualitativen Analyse ersichtlich wurde, enthält diese Thonerde sehr geringe Mengen von Phosphorsäure.

Zwei Bestimmungen gaben:

I.	1156,140 Grm. Wasser gaben 0,016 Grm. Thonerde, in 10000 Theilen	0,138
II.	1001,020 Grm. Wasser gaben 0,019 Grm. Thonerde, in 10000 Theilen	0,189
	Mittel	0,163.

VII. *Bestimmung der Kieselerde.*

I.	1491,440 Grm. Wasser gaben 0,056 Grm. Kieselerde, in 10000 Theilen	0,375
II.	1012,320 Grm. Wasser gaben 0,030 Grm. Kieselerde, in 10000 Theilen	0,295
	Mittel	0,335.

VIII. *Bestimmung aller fixen Bestandtheile.*

910,575 Grm. Wasser wurden in einer Platinschale zur Trockene verdampft und die rückständige Salzmasse zuerst bei 100° C. getrocknet. Da es aber nicht möglich war, diesen festen Rückstand im Wasserbade vollständig vom Wasser zu befreien, so wurde er über der Weingeistlampe gelinde erhitzt, bis so alles Wasser entfernt war; er wog nun 6,373 Grm. Dieſs giebt in 10000 Theilen = 69,998 Theile festen Rückstand.

Dieser gewogene feste Salzrückstand wurde wieder mit Wasser aufgekocht und die löslichen alkalischen Salze von den unlöslichen Erden durch Filtriren getrennt, abgedampft, geglüht und gewogen, lieferten 5,890 Grm. oder in 10000 Theilen = 64,684 Theile.

Sodann wurde er mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, eingedampft, geglüht und gewogen, man erhielt 6,425 Grm. Chlormetalle und schwefelsaure Salze = 70,560 in 10000 Theilen.

IX. *Bestimmung des Chlornatriums.*

Es geht aus II. hervor, dafs in 10000 Theilen Wasser 1,886 Chlor enthalten sind. Dieses ist nur an Natrium gebunden, es ist daher aus der Menge des Chlors die des Chlornatriums zu berechnen.

1,886 Grm. Chlor entsprechen 3,126 Chlornatrium, daher in 10000 Theilen = 3,126.

X. *Bestimmung des Kalis.*

Nachdem 2186,860 Grm. Wasser durch Kochen von allen dadurch unlöslich werdenden Salzen befreit waren, wurde das Filtrat in schwefelsaure Salze, durch essigsauren Baryt in essigsaure, durch Glühen in kohlensaure Salze und durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt. Die Auflösung der Chlormetalle wurde mit Platinchlorid versetzt, abgedampft und mit Weingeist übergossen. Es blieben zurück 0,143 Grm. Kaliumplatinchlorid, welche entsprechen 0,0276 Grm. Kali oder 0,0511 schwefelsaures Kali, daher in 10000 Theilen = 0,234 schwefelsaures Kali. Darin sind 0,107 Schwefelsäure enthalten.

XI. *Bestimmung des schwefelsauren Natrons.*

Nach I. enthalten 10,000 Theile Wasser = 0,149 Schwefelsäure
an Kali sind davon gebunden = 0,107, daher verbleiben an schwefelsaurem Natron = 0,042 Theile,

um aber 0,042 Grm. Schwefelsäure in neutrales, schwefelsaures Natron zu verwandeln, brauchen sie 0,033 Grm. Natron und geben somit in 10000 Theilen 0,075 Theile schwefelsaures Natron.

XII. *Bestimmung des kohlensauren Natrons.*

Nach VIII. wurden die Alkalien durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle zum Theil verwandelt und sammt den schwefelsauren Salzen zur Trockene verdampft und gewogen. Sie gaben in 10000 Theilen 70,560.

Darunter befanden sich :

laut IX.	Chlornatrium	3,196
» X.	schwefelsaures Kali	0,234
» XI.	» Natron	0,075
	Zusammen	3,435.

Von obiger Salzmasse abzuziehende Salze 3,435.

Also die dem kohlensauren Natron entsprechende Menge Chlornatrium 67,125.

Diesem 67,125 Grm. Chlornatrium entsprechen aber :

61,013 Theile kohlensaures Natron,
darin 25,242 » Kohlensäure,
ferner 35,771 » Natron.

XIII. *Controlle über die Menge der festen Bestandtheile.*

Nach VIII. gaben 940,575 Grm. Wasser zur Trockene gebracht 6,373 Grm. oder 69,988 in 10000 Theilen festen Rückstand.

Die Analyse gab = 69,632 in 10000 Theilen an festen Bestandtheilen; ferner gaben diese festen Bestandtheile 5,890 Grm. lösliche Alkalien = in 10000 Theilen 64,684. Die Analyse gab aber an in Wasser löslichen Salzen = 64,448 in 10000 Theilen.

XIV. *Bestimmung der ganzen Menge der Kohlensäure.*

Diese wurde an der Quelle vorgenommen, eine Flasche, in welcher sich eine Mischung von Chlorbarium und Aetzammoniak befand, wurde mit der gehörigen Vorrichtung *) unter den Spiegel des Mineralwassers getaucht, damit dasselbe hineinfliefse. Aus dem bekannten specifischen Gewichte und dem ermittelten Volumen des eingeflossenen Wassers liefs sich das absolute Gewicht desselben berechnen. Der erhaltene Niederschlag wurde mit gehöriger Vorsicht ausgesüfst, getrocknet und die Kohlensäure in dem Apparate von Will **) und Fresenius dem Gewichte nach bestimmt.

Zwei Bestimmungen gaben:

I.	527,795 Grm. Wasser gaben 3,295 Grm. Kohlensäure, in 10000 Theilen	62,429
II.	552,016 Grm. Wasser gaben 3,545 Grm. Kohlensäure, in 10000 Theilen	64,219
	Mittel	63,324

Grm. = 31985,4 C.C. bei 0° C. und 28 Pariser Zoll Breite und 33503,1 C.C. bei 13° C. = 10,8° R. als der Temperatur der Quelle.

*) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig und Poggendorff Bd. I S. 352.

**) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Dr. C. R. Fresenius. Braunschweig bei Vieweg und Sohn. S. 210.

XV. *Bestimmung der freien Kohlensäure.*

Zufolge der im Vorhergehenden vorgenommenen Bestimmungen enthalten die angeführten kohlensauren Salze in 10000 Theilen folgende Mengen Kohlensäure :

laut XII.	kohlensaures Natron, enthält an Kohlensäure	25,242
„ III.	kohlensaurer Kalk „ „ „	0,598
„ IV.	kohlensaure Bittererde „ „ „	1,597
„ V.	kohlensaur. Eisenoxydul „ „ „	0,086
	Es war also an einfache Carbonate gebundene Kohlensäure	27,523
	In 10000 Theilen Wasser ganze Menge der Kohlensäure	63,324
	Daher verbleibt freie Kohlensäure in 10000 Thln.	35,801.

Allein sämmtliche oben gefundene kohlensaure Salze sind im Mineralwasser als doppelt kohlensaure Salze enthalten. Ihre Basen enthalten daher die doppelte Menge Kohlensäure = $27{,}523 \times 2 = 55{,}046$ Theile.

Gesammtgehalt der Kohlensäure in 10,000 Theilen	63,324
an doppelt kohlensaure Salze gebundene Kohlensäure	55,046
also freie im Wasser aufgelöste Kohlensäure	8,278.

10,000 Grm. Mineralwasser füllen den Raum von 9905,3 Cubikcentimeter aus, welche enthalten 8,278 Grm. oder bei 0° C. 4181,3 Cubikcentimeter, bei der Temperatur der Quelle = 13° C. hingegen 4379,6 Cubikcentimer; 10,000 Raumtheile Wasser enthalten also 44215 Raumtheile Kohlensäure, oder 1 Raumtheil 0,4 Raumtheile Kohlensäure.

Bestandtheile.

	In 10000 Theilen	In 12 Unzen = 1 med. Pfund*) oder 5760 Granen
Schwefelsaures Kali	0,234	0,135
„ Natron	0,075	0,043
Chlornatrium	3,126	1,800
Kohlensaures Natron	61,013	35,144
Kohlensaurer Kalk	1,369	0,788
Kohlensaure Bittererde	3,092	1,781
Kohlensaures Eisenoxydul	0,225	0,130
Basisch phosphorsaure Thonerde . .	0,163	0,094
Kieselsäure	0,335	0,193
Summe aller fixen Bestandtheile . .	69,632	40,108
An doppelt kohlensaure Salze gebundene Kohlensäure	27,523	15,853
Freie Kohlensäure	8,278	4,768
Summe aller Bestandtheile	105,433.	60,729.

Ueber den Procefs der Sodabereitung;

von *Bodo Unger.*

(Fortsetzung zu S. 129 im LXI. Bd. dieser Annalen.)

Ich war stets der Meinung, dafs die Darstellung eines Salzes oder anderen Präparates alsdann gelingen müfste, wenn alle Bedingungen seiner Bildung richtig erkannt und die Schwierigkeiten der Ausführung nicht unbesiegbar wären; und ebenso,

*) 1 österreichisches Medicinalpfund = 420,009 Grammen.

daſs derjenige, welcher sich vergeblich Mühe giebt und nicht begreift, warum ihm die Darstellung mifslingt, über den Hergang und die Art der Bildung im Irrthum wäre. Nachdem ich fertige Soda analysirt und mit Hülfe von Erfahrungen, die man in Büchern findet, auch eine Theorie geschaffen hatte, so versuchte ich nun selbst die rohe Soda zu bereiten. Allein so oft ich in grofsen oder kleinen Tiegeln, bei starkem oder schwachem Feuer die Beschickung im richtigen oder jeglichem andern Verhältnifs glühte, erhielt ich freilich Massen, aus welchen Wasser neben Schwefelnatrium auch etwas Soda aufnahm, nie aber rohe Soda.

Die Untersuchung, die ich gegenwärtig den Freunden einer bessern Einsicht übergebe, folgt Schritt für Schritt den Veränderungen, welche die Beschickung leidet, von der Zeit an, da die erste Hitze einwirkt, bis wieder zum Erkalten der ganzen Masse, woraus sich der Proceſs von selbst ergiebt.

Eine Anzahl von Analysen und Bemerkungen habe ich dem Ende dieser Arbeit angehängt und im Texte, den ich nicht weiter zerreifsen wollte, darauf hingewiesen: dieses that ich, weil ich die Zusätze für denjenigen, welcher mir ein wenig traut, für überflüssig halte.

1. *Kohlensäure nimmt erst in einer hohen Temperatur Kohle auf, um Kohlenoxyd zu bilden.*

Es wurde oftgeglühte Zuckerkohle in einem Glasrohr auf einer Unterlage von Platin einer steigenden Glühhitze ausgesetzt. Zugleich wurde durch das Rohr ein schwacher Strom von Kohlensäuregas geleitet, welches durch Schwefelsäure und Chlorcalcium vorher getrocknet war, das austretende Gas aber über Kalilauge aufgefangen. Auf der Kohle lagen zur ungefähren Messung der Temperatur eckige Metalle von verschiedenem Schmelzpunkt. Nachdem das Rohr diejenige Hitze ange-

nommen hatte, welche in dem Ofen zu erreichen war, zeigte sich die Silberprobe geschmolzen, die Kupferprobe nicht.

Das von der Kalilauge nicht absorbirte Gas, welches ein unbedeutendes Volum einnahm, enthielt ein wenig Luft nebst Wasserstoff und vielem Kohlenwasserstoff; ob es auch Kohlenoxyd enthielt, ist zweifelhaft.

Andere Versuche, bei denen die Hitze bis nahe zum Schmelzpunkt des Kupfers gesteigert wurde, lassen mich gleichfalls im Zweifel über die Temperatur, bei welcher die Bindung der Kohle eingeleitet werde; hier genügt die Erfahrung, dafs die Kohlensäure in der Schmelzhitze des Silbers sich noch nicht mit Kohle zu Kohlenoxydgas vereinigt.

2. *Glaubersalz verbrennt mit Kohle zu Kohlensäure und Schwefelnatrium.*

Ein Gemenge aus Kohle und sehr vielem Glaubersalz wurde auf einer Unterlage von Platin in einem Glasrohre geglüht. Als sich die Gase eine Zeit lang gleichmäfsig entwickelt hatten, wurde an das Rohr ein zweiter Apparat gefügt, in welchem die entweichenden Gase zunächst durch Chlorcalcium getrocknet, darauf durch eine gewogene Kalilösung von ihrer Kohlensäure befreit wurden. Was hier unabsorbirt entwich, trat, nochmals durch Chlorcalcium getrocknet, in ein langes glühendes, mit chromsaurem Bleioxyd gefülltes Rohr.

Schliefslich wurden die nunmehr mit Sauerstoff verbundenen Gase durch ein drittes Chlorcalciumrohr einem zweiten Kaliapparate zugeführt. Zum Ende wurde Luft durch diesen ganzen Apparat gesogen, seine Gewichtszunahme ermittelt.

Der erste Kaliapparat nahm zu um 0,656, der zweite um 0,015; vorausgesetzt, dafs das entwickelte Gemenge aus nichts anderem bestand als aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, so waren von 100 Theilen Sauerstoff des Glaubersalzes 98,88 zu Kohlen-

säure verbrannt und 1,12 zu Kohlenoxyd; es war über 88mal soviel Sauerstoff verbraucht zu Kohlensäure als zu Kohlenoxyd.

Aber auch das dritte Chlorcalciumrohr hatte an Gewicht zugenommen, woraus hervorgeht, dafs dem Kohlenoxyd, wenn es überhaupt auftrat, noch Kohlenwasserstoff beigemengt war. Die angewandte Kohle war freilich zu wiederholten Malen sehr starker Hitze ausgesetzt gewesen, doch lieferte sie beim Glühen für sich, noch deutlicher beim Glühen mit einem schwefelsauren Salz, und zwar bis zu ihrer gänzlichen Verbrennung, geringe Quantitäten von Kohlenwasserstoff, anfangs reichlicher, zum Ende Spuren (1).

Wenngleich nun Kohle von überschüssigem Glaubersalz ausschliefslich zu Kohlensäure oxydirt wird, so könnte doch bei einem Ueberschufs an Kohle das Product ein anderes seyn. Da aber Schwefelnatrium im Glühen seinen Platz verläfst, widerspenstig über alle Wände steigt, was es trifft benagt, zum Theil sogar verfliegt, so verliefs ich den vorigen Apparat und wählte den, zu dessen näherer Beschreibung ich mich darum wende, weil die Beurtheilung vieler Resultate, welche später folgen, von seiner Kenntnifs abhängt.

Ein kleiner Tiegel von Silber oder Platin, der die Substanz enthielt, wurde in einen Platintiegel mit übergreifendem Deckel gestellt; damit aber beide nicht zusammenschmolzen, waren sie durch einen Porcellantiegel von einander getrennt. Dieses kleine System, welches sich mit der Zange bequem fassen und auf die Wagschale bringen liefs, wurde in einen vierten Tiegel mit losem übergreifenden Deckel gestellt und dieser wiederum in einen fünften mit seinem Deckel, die Tiegel insgesammt aber wurden in einen geräumigen Passauer Viel-Mark-Tiegel gebracht, von allen Seiten mit Kohlenpulver gut umschüttet und sämmtlich bedeckt. So gegen den Zutritt von Luft und Kohlensäure einigermafsen geschützt, sollten die Körper einer bestimmten hohen Temperatur ausgesetzt werden. Nach öfterem

Probiren erfährt man leicht, welchen Platz im Ofen und welche Quantität von Kohlen man wählen müsse, um jedesmal ein und dieselbe Hitze zu erreichen, was um so besser glückt, einen je höheren Grad von Wärme man verlangt.

Um diejenige Temperatur kennen zu lernen, in welcher die Reduction des Glaubersalzes durch Kohle erfolgt, wurden zugleich mit einem Gemenge aus beiden und ganz in seine Nähe verschiedene Legirungen von Zinn und Silber, auch eine Probe reinen Silbers in ein Glasrohr eingelegt. Als dann bei steigender Hitze die Gasentwickelung gleichmäfsig zu werden anfing, wurden die Kohlen entfernt, die Proben betrachtet. Das reine Silber hatte seine scharfen Kanten behalten, die Legirung, welche 90 pC. Silber enthielt, war an den Kanten abgerundet, die übrigen mit 80 pC. und weniger, waren sämmtlich geschmolzen. Also mag die Reduction des Glaubersalzes durch Kohle etwa bei 900° C. eintreten *).

Denselben Grad von Hitze nun in dem kleinsten Tiegel zu erreichen, waren für jeden Versuch 1240 Grm. Holzkohle nöthig, welche um und über das System von Tiegeln geschichtet, von unten auf abbrannten. Dabei standen die drei kleinsten Tiegel fast eine Stunde lang in lebhaftem Glühen; sobald sie auf drei- oder zweihundert Grad abgekühlt waren, wurden sie rasch genommen und nach dem Erkalten über Kalk und Schwefelsäure gewogen.

Von einem Gemenge aus 26,67 Zuckerkohle und 73,33 Glaubersalz wurden gewogene Quantitäten im Silbertiegel geglüht. Der Tiegel, an dessen Boden die nicht verzehrte Kohle lag und öfter haftete, wurde in Salpetersäure gelöst, die Kohle auf Asbest filtrirt, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

---

*) Diese, sowie eine spätere Angabe nach Graden der hunderttheiligen Scala ist vielleicht um 100° falsch.

2,114 Gemenge gaben 0,875 Kohlensäure oder 11,30 pC. Kohlenstoff.

1,491 Gemenge gaben 0,619 Kohlensäure oder 11,40 pC. Kohlenstoff. Im Mittel 11,35 pC.

Indem das Gemenge an Kohlenstoff nur 24,27 pC. enthielt (1), so hatten, da 11,35 pC. Kohlenstoff unangegriffen blieben, 12,92 pC. Kohlenstoff den Sauerstoff vom Glaubersalze aufgenommen. Der Sauerstoff des Glaubersalzes im Gemenge betrug 33,06 pC., welche sich der Rechnung nach mit 12,39 pC. Kohlenstoff zu Kohlensäure vereinigen.

Ich habe in diesem Beispiel den Gewichtsverlust durch Glühung nicht mit angeführt, weil er sehr ungleich ausfällt; doch wenn es ein Mittel gäbe, dem Schwefelnatrium ohne Aenderung seiner Natur die Flüchtigkeit zu nehmen, es auch an Einem Orte festzuhalten, so liefse sich durch den Glühverlust die Quantität der gebildeten Kohlensäure direct bestimmen.

Anfangs mengte ich pulverförmiges Silber unter die Substanzen, welches sich im Innern nicht, nur an der äufseren Oberfläche schwärzt; zu den folgenden Versuchen nahm ich mit Nutzen kohlensauren Baryt (2), der wie ein Schwamm das reducirte Glaubersalz einsaugt. Obgleich beim Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Natron mit kohlensaurem Baryt ein Theil der Salze seine Säuren tauscht, so wird dennoch das Resultat nicht falsch, sobald auch der schwefelsaure Baryt mit Kohle bei 900° C. vollständig in Kohlensäure und Schwefelbarium verwandelt wird, was auch der Fall ist (3).

Die geglühten Gemenge wurden zur Bestimmung des unverbrauchten Kohlenstoffs mit Kohlensäure behandelt, die Kohle mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Von einem Gemenge aus:

15,75 Zuckerkohle
29,62 schwefelsaurem Natron,
54,62 kohlensaurem Baryt,
100,00

verloren 5,476 durch Glühen 1,055 — 0,033 (1) oder 18,84 pC.
„ 4,343 „ „ 0,852 — 0,033 „ 18,86 „
„ 4,746 „ „ 0,937 — 0,033 „ 19,05 „
„ 1,597 „ „ 0,320 — 0,033 „ 17,97 „

im Mittel 18,68 „

Die geglühten 5,476 gaben 1,899 Kohlensäure oder 9,46 pC. Kohlenstoff.

Die geglühten 4,343 gaben 1,482 Kohlensäure oder 9,31 pC. Kohlenstoff. Im Mittel 9,39 pC.

Da das Gemenge 14,33 pC. Kohlenstoff enthielt, 9,39 pC. aber nicht angegriffen wurden, so waren 4,94 pC. Kohlenstoff verbraucht, welche zu Kohlensäure 13,17 pC. Sauerstoff aufnehmen, während das Glaubersalz im Gemenge deren 13,35 pC. enthielt.

Aufserdem ersieht man aus dem Glühverlust, dafs aufser Kohlensäure kein anderes Gas entwickelt war.

Es wurde dann noch ein Gemenge aus:

6,70 Zuckerkohle
19,86 Glaubersalz
73,44 kohlensaurem Baryt

100,00

auf dieselbe Art behandelt.

2,743 Gemenge verloren 0,349 — 0,033 oder 11,52 pC.
2,886 „ „ 0,376 — 0,033 „ 11,88 „

im Mittel 11,70 „

Die geglühten 2,743 gaben 0,2743 Kohlensäure oder 2,73 pC. Kohlenstoff.

Die geglühten 2,886 gaben 0,286 Kohlensäure oder 2,70 pC. Kohlenstoff. Im Mittel 2,71 pC.

Das Gemenge enthielt 6,10 pC. Kohlenstoff; es waren rückständig 2,71 pC., mithin verbrannten 3,39 pC. Diese brauchen zu Kohlensäure 9,04 pC. Sauerstoff, im Glaubersalze aber befanden sich 8,95 pC. Defsgleichen zeigt der Glühverlust aus-

schliefslich die Bildung von Kohlensäure an. Um zu erfahren, ob Schwefelnatrium verflüchtigt sey, wurde aus der salzsauren Lösung der geglühten 2,886 Grm. der Baryt entfernt, das Natron an Schwefelsäure gebunden, das neutrale Salz mit Chlorbarium gefällt.

2,886 gaben 0,945 schwefelsauren Baryt oder 19,58 pC. Glaubersalz.

Man sieht es auch den Tiegeln an, ob Schwefelnatrium verdampft ist; die von Porcellan sind dann stark angegriffen, die von Platin stahlblau; bei obigen Versuchen waren sie ganz unversehrt geblieben.

3. *Schwefelnatrium zerstört, mit Glaubersalz geglüht, die Schwefelsäure.*

Die mitgetheilten Beispiele zeigen, dafs das Product der Einwirkung von Glaubersalz auf Kohle, Schwefelnatrium und Kohlensäure sey, im Falle dafs die angewandte Hitze den Grad, da die Zersetzung eintritt, nicht sehr viel übersteigt. Wahrscheinlich ist es gleichwohl nicht, dafs bei heftigerem Glühen statt Kohlensäure Kohlenoxyd entstehe, wenn es auch scheint als ob die Kohlensäure, da sie in hoher Temperatur noch Kohle aufnimmt, mit steigender Hitze die Kraft verliere, allen Sauerstoff zu halten; denn die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff, er sey gebunden oder frei, ist jedenfalls hoch anzuschlagen. Versuche, um diefs zu ermitteln, stellte ich nicht an, weil es unmöglich ist, ein Ding urplötzlich äufserst stark zu glühen, ohne dafs es auch alle die zwischenliegenden Temperaturen zugleich annähme. Sollte bei der fabrikmäfsigen Darstellung von roher Soda auch nichts als Kohlenoxyd entwickelt werden, so wäre dieses eine ganz natürliche Folge der Einwirkung von Kohle auf die entbundene Kohlensäure, und man könnte nur auf eine gewisse hohe Temperatur der Masse schliefsen. Wenn aber in roher Soda, wie es bisweilen geschieht, aufser dem Einfach-

Schwefelmetall noch unterschwefligsaures Salz enthalten ist, so kann seine Bildung ihren Grund in demjenigen Verhalten haben, auf welches ich hier näher eingehen will.

Sucht man in einem geglühten Gemenge aus Kohle und überschüssigem Glaubersalz die Quantität von reducirtem Salze dadurch zu bestimmen, dafs man den Ueberschufs der Schwefelsäure an ein Barytsalz binde, so geschieht es wohl, dafs man statt eines starken Niederschlages, den man erwartet, eine wasserklare Flüssigkeit behält; war aber der Ueberschufs von Glaubersalz sehr grofs, so fällt das Gewicht der an Baryt gebundenen Schwefelsäure doch ungleich niedriger aus, als es die Rechnung fordert.

Von einem Gemenge aus :

92,23 schwefelsaurem Natron
7,77 Zuckerkohle
100,00

wurden 1,602 Grm. geglüht. Alle Kohle war verbrannt. Die Masse in Salzsäure gelöst, die Tiegel mit Säure ausgekocht, der Silbertiegel aufgelöst, das Silber ausgefällt, die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen.

1,602 gaben 0,764 schwefelsauren Baryt oder 29,03 pC. Glaubersalz, woraus hervorgeht, dafs in 21,37 pC. Glaubersalz die Schwefelsäure durch Schwefelnatrium vernichtet war. Es wurden ebenfalls von einem Gemenge aus :

98,17 Glaubersalz
1,83 Zuckerkohle
100,00

0,573 Grm., mit vielem kohlensaurem Baryt vermischt, im Glasrohr auf Platin geglüht, während trockene Kohlensäure durch das Rohr getrieben wurde. Die Masse liefs 0,624 Grm. schwefelsauren Baryt in Salzsäure ungelöst zurück. Wäre nun kein Glaubersalz zerstört gewesen, so hätten dem Resultate nach

mindestens 5,36 pC. Kohlenstoff die Reduction vollbringen müssen, allein es waren davon nur 1,66 pC. vorhanden.

Die Auflösung einer solchen geglühten Masse, wie sie bei dem ersteren Versuch entstand, verhielt sich der eines unterschwefligsauren Salzes ähnlich, sie enthielt aber neben unterschwefliger Säure auch noch andere Säuren.

Selten erhält man indessen nach dem Glühen solcher Gemenge ein und dieselbe Quantität rückständiger Schwefelsäure, und dieser Umstand läfst vermuthen, dafs das Sulphat vom Sulphuret nicht immer in derselben Menge reducirt wird.

4. Glaubersalz und Kreide tauschen im Glühen theilweis ihre Säuren. Das basische Schwefelcalcium ist schwer rein zu erhalten.

Die reichste Quelle von Kohlensäure, bei Darstellung der Soda, ist nun betrachtet; eine zweite fliefst, nicht unbeträchtlich, aus dem Kalkstein der Beschickung. Aus diesem würde zwar fast die gesammte Quantität entweichen, wenn er für sich allein der Gluth des Sodaofens dargeboten würde, allein die Gegenwart von Glaubersalz verhindert diefs, da eine Umsetzung erfolgt.

Es wären hier zunächst die Versuche anzuführen, welche darthun, wie viel Kohlensäure aus den gemengten Salzen frei wird, bevor die Hitze denjenigen Grad erreicht hat, wo Kohle reducirend einwirkt; da aber ihre Resultate ohne viele Worte nicht verständlich sind, der Leser gleichwohl von ihnen nicht verschont bleibt, so sage ich ganz einfach, dafs überall 3 Aeq. Glaubersalz auf 1 Aeq. der Kreide einwirken, so zwar, dafs je 1 Aeq. Soda auf 1 Aeq. Gyps gebildet werde und 2 Aeq. Glaubersalz unverändert bleiben, und dafs eine solche Umsetzung geschehe, die Temperatur sey etwa bei 900° oder viel darüber.

Während ich darauf ausging, diefs Verhältnifs zu ermitteln, versuchte ich durch stärkeres und anhaltenderes Glühen, als zu-

vor, den Antheil Kohlensäure auszutreiben, welcher nicht vom Kalke gegen Schwefelsäure ausgewechselt wäre, indem der kohlensaure Kalk wohl alle Kohlensäure im Glühen entwickeln kann, das kohlensaure Natron aber weder flüchtig ist, noch Säure fortgehen läfst (5). Obgleich dabei, wie ich mich überzeugte, stets einige Procente kohlensauren Kalkes unverändert bleiben, so läfst sich doch aus dem Vergleich der Resultate verschiedenartiger Gemenge die Fehlergrenze finden. Die Deutung der folgenden Versuche würde einfach seyn, wenn aufser Kohlensäure nicht auch noch Sauerstoff davongegangen wäre.

Der Apparat bestand aus den schon mehrerwähnten vielen Tiegeln, nur mit dem Unterschied, dafs die Substanz in einem Platintiegel lag; die Hitze war die gröfste, die der Ofen hergab *) und hielt das Gemenge zwei volle Stunden lang im Glühen.

Ein Gemenge aus 1 Aeq. Glaubersalz und 3 Aeq. Kreide, oder aus:

32,12	schwefelsaurem Natron
67,88	kohlensaurem Kalk **)
100,00	

hat nach dem Glühen die Gestalt einer einzelnen Blase mit zellenerfüllter Wandung, deren obere Hälfte ich zur Bestimmung der rückständigen Kohlensäure nahm, indem die untere sehr fest am Tiegel haftet. Die Masse ist in der Hitze, die sie schon erfuhr, unschmelzbar, das Platin ist unmerklich angegriffen.

*) Es schmolz darin eine Legirung von 9 Thl. Kupfer auf 1 Thl. Silber, nicht aber reines Kupfer.

**) Zu den Versuchen wurde durchgängig chemisch reines Material angewendet.

I.	2,9965	Gemenge verloren	0,8655	oder	28,88 pC.
II.	2,654	» »	0,779	»	29,35 »
	3,4195	» »	0,998	»	29,18 »
III.	1,721	» »	0,496	»	28,82 »
	2,449	» »	0,713	»	29,11 »
IV.	2,522	» »	0,708	»	28,07 »
V.	2,393	» »	0,685	»	28,62 »
VI.	2,3685	» »	0,6775	»	28,60 »
			im Mittel		28,83 »

I. 1,4955 geglühte Masse gaben 0,1133 Kohlensäure oder 7,57 pC.

II. 1,638 geglühte Masse gaben 0,115 Kohlensäure oder 7,02 pC.

III. 0,9635 geglühte Masse gaben 0,066 Kohlensäure oder 6,85 pC. Im Mittel 7,15 pC.

Um zu erfahren, ob Schwefel verflüchtigt sey, wurde ein Theil der geglühten Masse mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, die Lösung mit Chlorbarium gefällt:

IV. 0,919 geglühte Masse gaben 0,681 schwefelsauren Baryt oder 10,16 pC. Schwefel.

V. 1,067 geglühte Masse gaben 0,7827 schwefelsauren Baryt oder 10,05 pC. Schwefel. Im Mittel 10,10 pC.

Ein Theil der geglühten Masse vom letzten Versuch wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff entwickelt war, darauf mit Chlorbarium gefällt:

VI. 1,5467 geglühte Masse gaben 0,8202 schwefelsauren Baryt oder 7,27 pC. Schwefel.

Ich will hier nur die Bestimmungen in Betreff des Schwefels kurz betrachten und wende mich dann gleich zu den Resultaten von Gemengen in anderem Verhältnifs. Die ungeglühte Masse enthielt 7,24 pC. Schwefel; wenn bei einem Glühverlust von 28,83 pC. der Schwefel sämmtlich in der geglühten Masse

blieb, so mufste diese 10,10 pC. enthalten; das ist dieselbe Quantität, welche zwei Versuche gaben. Indem somit auch Schwefelnatrium nicht fortgeglüht seyn konnte, so mufs, da in der Masse kein anderer Körper flüchtig war, dasjenige, was aufser Kohlensäure fortging, Sauerstoff gewesen seyn. Wir werden später sehen, in welcher Form er austrat. Das Resultat der letzten Analyse, sowie die Schwefelwasserstoffentbindung, welche dabei Statt fand, verbannen jede andere Auslegung.

Ein Gemenge aus 2 Aeq. Glaubersalz und 3 Aeq. Kreide, oder aus:

48,63 schwefelsaurem Natron,
51,37 kohlensaurem Kalk,
100,00

ist nach dem Glühen weniger spröde als das vorige, ebenfalls unschmelzbar und hat zuweilen einen schwachen Stich in's Rosenrothe.

3,9075 Gemenge verloren 0,8385 oder 21,46 pC.
1,983 „ „ 0,435 „ 21,93 „
im Mittel 21,69 „

1,2205 geglühte Masse gaben 0,0932 Kohlensäure oder 7,63 pC.

1,3655 geglühte Masse gaben 0,120 Kohlensäure oder 8,79 pC. Im Mittel 8,21 pC.

Endlich wurde noch ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten dem Versuche unterworfen; es war das mit der kleinsten Menge Kreide. Obgleich ich vorzugsweise gern ihre Quantität um das doppelte oder dreifache vermindert hätte, so mufste ich doch hiervon abstehen, weil alsdann die Fehlerquellen sehr bedeutend werden, da die Substanz das Platin heftig angreift, stark spritzt und aus den Tiegeln steigt, das Glaubersalz für sich auch schon beginnt, die Reduction zu erleiden (6).

Von einem Gemenge aus gleichen Aequivalenten oder aus:

58,67 schwefelsaurem Natron,
41,33 kohlensaurem Kalk,
100,00

läfst sich indessen noch recht gut ein Resultat erwarten, die Sauerstoffbestimmung mufs sogar genauer ausfallen, weil man die ganze geglühte Masse, da sie lockerer ist, ohne Zeitverlust zur Bestimmung der rückständigen Kohlensäure brauchen kann, während man des beim Erkalten eindringenden Gases wegen einen kleinen Ueberschufs an Kohlensäure erhält, sobald man nur die obere Schicht der Masse nimmt:

I. 2,784 Gemenge verloren 0,4925 oder 17,69 pC.
II. 2,431 „ „ 0,429 „ 17,64 „
1,544 „ „ 0,284 „ 18,39 „
17,91 „

I. 2,2915 geglühte Masse gaben 0,200 Kohlensäure oder 8,73 pC.
II. 2,002 geglühte Masse gaben 0,161 Kohlensäure oder 8,04 pC. Im Mittel 8,38 pC.

Ich gehe zu den Schlüssen über, zu denen obige drei Gruppen von Versuchen führen, und stelle, da die geglühten Massen stets einen und denselben nach Zusammensetzung und Verhalten bemerkenswerthen Körper, nur mehr oder weniger mit Kalk und Soda gemengt, enthielten, die Resultate der Versuche mit denen zusammen, welche meiner Meinung nach die Rechnung fordert:

I. 3 Aeq. Glaubersalz und 9 Aeq. Kreide verlieren 8 Aeq. Kohlensäure und 3 Aeq. Sauerstoff.

Das Gemenge verlor:

	an Kohlensäure	Sauerstoff	Ueberhaupt
gefunden	24,78	4,05	28,83
berechnet	26,55	3,62	30,17.

Die geglühte Masse enthielt an Kohlensäure:

gefunden 7,15
berechnet 4,75

Unterschied 2,40.

II. 6 Aeq. Glaubersalz und 9 Aeq. Kreide verlieren 7 Aeq. Kohlensäure und 6 Aeq. Sauerstoff.

Das Gemenge verlor :

	an Kohlensäure	Sauerstoff	Ueberhaupt
gefunden	16,17	5,52	21,69
berechnet	17,58	5,48	23,06.

Die geglühte Masse enthielt an Kohlensäure :

gefunden 8,21
berechnet 6,53

Unterschied 1,68.

III. 9 Aeq. Glaubersalz und 9 Aeq. Kreide verlieren 6 Aeq. Kohlensäure und 9 Aeq. Sauerstoff.

Das Gemenge verlor :

	an Kohlensäure	Sauerstoff	Ueberhaupt
gefunden	11,30	6,61	17,91
berechnet	12,12	6,61	18,73.

Die geglühte Masse enthielt an Kohlensäure :

gefunden 8,38
berechnet 7,46

Unterschied 0,92.

Indem es mehr als wahrscheinlich ist, dafs wenn zwei Körper auf einander reagiren, sie diefs nach Ordnung und Gesetz vollbringen, so kann ich aus dem Angeführten auf nichts anderes schliefsen, als dafs die Kreide stets 3 Aeq. Glaubersalz gebrauche, um auf dasselbe einzuwirken. Wenn ich dann auch den Unterschied betrachte, den die verschiedenartigen geglühten Massen nach Resultat und Rechnung in dem Gehalt an Kohlensäure zeigen, so werde ich nicht nur in dieser Ansicht, sondern auch darin bestärkt, dafs jener Gyps, gebildet durch die Reaction

der Kreide auf das Glaubersalz, nicht mehr noch weniger von seinem Sauerstoff zurückhielt, als den vierten Theil. Die dreierlei Gemenge enthielten nämlich den kohlensauren Kalk im Verhältnifs wie 3 : 2 : 1. Da kohlensaurer Kalk bei einmaligem Glühen etwas Säure zurückhält, selbst wenn er sich durch die Gegenwart eines anderen Salzes im Flufs befindet, so darf man glauben, dafs doppelt soviel Kalk auch doppelt soviel Säure und dreimal mehr, auch deren dreimal mehr zurückbehalten werde; die mehrerwähnten Unterschiede verhalten sich sehr nahe wie 3 : 2 : 1.

Der durch Umsetzung gebildete Gyps verlor dreiviertel Sauerstoff*); der Körper, welcher blieb, ist Ca SO, wahrscheinlicher $Ca_4 S_4 O_4$, oder 3 CaS + CaO SO_3, wofür die Analyse des basischen Schwefelcalciums, welches aus demselben hervorgeht, Zeugnifs ablegt.

Noch will ich, bevor ich auf die Ursache dieses Sauerstoffverlustes komme, die frühere Behauptung rechtfertigen, dafs Glaubersalz und Kreide sich schon in derjenigen Temperatur, wo Glaubersalz durch Kohle reducirt wird, auf die erwähnte Art umsetzen.

Es wurde ein Gemenge aus 3 Aeq. Kreide und 1 Aeq. Glaubersalz bei etwa 900° geglüht.

2,370 verloren 0,475 oder 20,04 pC.

---

*) Hätte er allen Sauerstoff verloren, so müfste der aus der Differenz der entwickelten und der rückständigen Kohlensäure gefundene Sauerstoff statt 4,05 pC. 4,52, statt 5,52 pC. 6,85, statt 6,61 pC. 8,26 betragen. Die Differenz ist zu grofs, als dafs ich glauben könnte, der Gyps sey vollständig reducirt worden; auch spricht die umständlichste Ueberlegung dagegen. Die Thatsache endlich, dafs es mir nicht möglich war, auf irgend eine Weise aus Gyps oder Schwefelcalcium mit Kalk das basische Schwefelcalcium darzustellen, lassen mich vermuthen, dafs zu seiner Bildung die oben zu beschreibende, oder eine ähnliche Sauerstoffverbindung nothwendig sey.

Ein Theil der geglühten Masse wurde zur Bestimmung der rückständigen Kohlensäure gebraucht, der Rest von neuem bei 900° geglüht.

1,379 geglühte Masse gaben 0,166 Kohlensäure oder 12,04 pC.

Der Rest 0,516 verlor 0,042 oder 8,14 pC. und hatte alle Eigenschaften der bei etwa 1100° C. geglühten Salze. Das Gemenge hatte demnach beim ersten Glühen nur einen Theil seiner Kohlensäure eingebüfst, beim zweiten hatte es den Rest derjenigen, welche an Kalk gebunden war, zugleich mit Sauerstoff verloren; denn die geglühte Masse war den früher untersuchten gleich geworden.

Auch knüpfe ich an dieses Beispiel die Beantwortung der Frage, aus welchem Grunde Sauerstoff verschwand. Zu Anfang hielt ich es für möglich, dafs Glaubersalz oder Gyps für sich in grofser Hitze Sauerstoff verlören; nachdem ich aber durch Versuche, bei denen der Sauerstoff gasförmig und mefsbar hätte entweichen müssen, belehrt war, dafs Gyps und Glaubersalz selbst nahe der Kupferschmelzhitze, geschweige bei 900°, das bleiben was sie sind; so dachte ich, es träte vielleicht zu den Gemengen von Aufsen eine Spur von reducirendem Gase, und wäre der Anstofs einmal gegeben, so schritte die Reduction nunmehr aus eignem Antrieb fort, vorausgesetzt, dafs die neuentstandenen sauerstoffärmeren Verbindungen zwischen Sulphat und Sulphüret Sauerstoff entliefsen. Auch diefs ist nicht der Fall; Gemenge von Sulphaten, mit äufserst wenig Kohle, entwickelten nicht eine Spur von Sauerstoffgas. Dafs die Platinwand des Tiegels den Sauerstoff genommen und alsbald in Freiheit gesetzt hätte, ist an sich nicht wahrscheinlich; das Gegentheil beweisen aber die eben angedeuteten Versuche, bei welchen die Körper ebenfalls auf Platin lagen und doch kein Sauerstoff entbunden wurde.

Es bleibt wohl jede andere Erklärung unzulässig, wenn nicht diese, dafs die den Ofen durchströmenden reducirenden

Gase die Substanzen trafen, obgleich ich nicht erkenne, wie es möglich war, dafs sie in solcher Menge zu einer Masse hingelangen konnten, welche unablässig Gas entwickelte und dieses zwischen Tiegeln und Deckeln durchtrieb, die sein Entweichen nur eben zuliefsen.

Für die Thatsache, dafs sich die Reduction nicht auf das gesammte schwefelsaure Salz, sondern auf einen bestimmten Theil desselben erstreckt, liegt eine glaubwürdige Erklärung ziemlich nahe. Die reducirenden Gase, herrührend von den im Ofen aufgeschichteten Kohlen, sind sehr verdünnt durch andere unwirksame Gase. Sobald das Sulphat mit so viel Sulphuret gemischt ist, dafs eine constante Verbindung $Ca_4 S_4 O_4$ eintritt, so hat das sehr verdünnte Gas nicht Kraft genug, sich mit dem Rest von Sauerstoff zu vereinigen; diefs ist jedoch nur Muthmafsung.

Zum Beschlufs die Analyse des basischen Schwefelcalciums und seine Reactionen. Das Glühproduct von schwefelsaurem Natron mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalk wurde zuerst mit einer Zuckerlösung, dann mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dieses von Chlorbarium nicht mehr getrübt wurde. Der Rückstand, unmerklich grau, vielleicht von Platin, wurde im Wasserbade getrocknet, ein Theil mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, ein anderer mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zersetzt, mit Chlorbarium gefällt und aus der vom Barytsalze befreiten Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak der Kalk niedergeschlagen. Ein dritter Theil wurde schwach geglüht, etwa die eine Hälfte mit Soda und Salpeter oxydirt, die andere mit Salzsäure aufgeschlossen, der Schwefel abfiltrirt, der Kalk gefällt, das Natron an Schwefelsäure gebunden und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

0,6565 Rückstand, unter 100° C. getrocknet, gaben 0,019 oder 2,89 pC. Wasser.

0,6565 Rückstand, unter 100° C. getrocknet, gaben 0,1795 oder 27,34 pC. Kohlensäure.

0,8775 Rückstand, unter 100° C. getrocknet, gaben 0,578 BaO SO_3 oder 9,03 pC. Schwefel.

0,8775 Rückstand, unter 100° C. getrocknet, gaben 0,8732 CaO CO_2 oder 39,80 pC. Calcium.

1,487 verloren 0,043 oder 2,89 pC. Wasser.

0,873 Rückstand, schwach geglüht, gaben 0,022 oder 2,45 pC. Schwefel, berechnet auf den wasserhaltigen Rückstand.

0,873 Rückstand, schwach geglüht, gaben 0,0332 BaO SO_3 oder 0,98 pC. Natron, berechnet auf den wasserhaltigen Rückstand.

0,873 Rückstand, schwach geglüht, gaben 0,916 CaO CO_2 oder 40,17 pC. Calcium, berechnet auf den wasserhaltigen Rückstand.

0,571 Rückstand, schwach geglüht, gaben 0,461 BaO SO_3 oder 9,89 pC. Schwefel, berechnet auf den wasserhaltigen Rückstand.

Gefunden im Mittel:

Natrium	0,73
Calcium	39,98
Schwefel	9,46
Kohlensäure	27,34
Wasser	2,89
Verlust	19,60
	100,00.

Berechnet		Natrium	Calcium	Schwefel	Sauerstoff, so weit er dem Verlust entspricht
Kohlensaures Natron	1,67	0,73			0,25
Kohlensaurer Kalk .	60,57		24,28		9,69
3 CaS_2 CaO	26,77		15,75	9,45	1,57
Wasser	2,89				
Sauerstoff	8,10				8,10
	100,00	0,73	39,98	9,45	19,61

oder wenn ein Theil des basischen Schwefelcalciums auf dieselbe Weise, wie ich es bei der Analyse des Ringkuhler Rückstandes anführte *), durch Sauerstoff und Wasser zersetzt war.

		Natrium	Calcium	Schwefel	Sauerstoff, so weit er dem Verlust entspricht
Kohlensaures Natron . .	1,67	0,73			0,25
Kohlensaurer Kalk . . .	60,57		24,23		9,69
3 CaS, CaO	9,56		5,62	3,37	0,56
Schwefelsaurer Kalk . .	8,60		2,53	2,02	4,04
Unterschwefligsaurer Kalk	9,62		2,53	4,04	3,03
Kalkhydrat	9,36		5,06		2,02
	99,38	0,73	39,97	9,43	19,59

Der analysirte Körper hat aber nicht nur diese Aufnahme von Wasser und Sauerstoff mit dem Rückstande von Ringkuhler Soda gemein, sondern er gleicht ihm auch in allen Reactionen, nur dafs dieselben leichter kenntlich sind, da weder beigemengte Kohle noch Eisensalze das Auge irreführen. Wird das basische Schwefelcalcium mit irgend einer neutralen Metallsalzlösung übergossen, so behält es seine weifse Farbe, auch beim Kochen; um richtig zu erkennen, dafs mit neutralen Silber- oder Kupfersalzen keine Reaction eintritt, fügt man Ammoniak hinzu. Auf Zusatz einer Säure verwandelt sich der weifse Körper in Sulphuret von Blei, Silber oder Eisen. Setzt man zum basischen Schwefelcalcium eine Lösung von Bleioxyd in Kali, so bildet sich erst bei längerem Stehen an der Luft Schwefelblei. Die übrigen Reactionen ergeben sich aus den oben mitgetheilten Resultaten.

Es ist schwierig, das basische Schwefelcalcium rein darzustellen; denn wendet man einen grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Kalk an, so erhält man bei Behandlung mit Wasser

*) Diese Annal. Bd. LXI S. 144.

3 CaS, CaO + 8 O + 2 HO = CaO SO_3 + CaO S_2 O_2 + 2 CaO HO.

durch Zersetzung der Soda auch wieder viel beigemengten kohlensauren Kalk; nimmt man aber die zur Zersetzung nöthige Menge Glaubersalz, so erträgt kein Material, kein Platin, die zerstörende Berührung und das Product wird unrein.

Fragt man, wie es möglich sey, dafs aus dem Körper Ca SO das basische Schwefelcalcium 3 CaS, CaO entstand, so erwiedre ich, dafs entweder, als sich die Masse noch in Flufs befand, der neuerzeugte Schwefelkalk mit einem anderen Theile Kalk Gyps bilden konnte ($Ca_4 S_4 O_4 + CaO = 3\,CaS, CaO + CaO\,SO_3$); oder auch, dafs wenn die kalte Masse den Schwefelkalk noch unzersetzt enthielt, ihm durch das Natron, das sobald entsteht, als Wasser einwirkt, Schwefelsäure entzogen wurde *).

Nachdem in vorliegender Arbeit das Verhalten der festen Körper, welche die Beschickung für rohe Soda bilden, gleich einer ersten Skizze mit groben Zügen hingeworfen ist, so bleibt die Einwirkung von Wasserdämpfen auf die Masse noch zu betrachten übrig. Denn der Gehalt der Kohlen an Wasser und wassergebenden Verbindungen ist viel zu grofs, um gar für nichts zu gelten, und um die Zweifel an der Nützlichkeit der Sache zu zerstreuen, erkläre ich vorläufig, dafs es mir einzig und allein nur dann gelang, die Sodabeschickung nach der Vorschrift des Leblanc in rohe Soda umzuwandeln, wenn Wasserdämpfe gleichzeitig wirksam waren.

Anmerkungen und Belege.

(1) Die zu allen Versuchen gebrauchte Zuckerkohle wurde auf einmal bereitet und gleichmäfsig gemischt. Sie war zu

*) Hierüber kann die S. 251 mitgetheilte Analyse keinen Aufschlufs geben; sie beweist nur, dafs nach Zersetzung mit Salzsäure sich eine Quantität Schwefelsäure findet, welche ungefähr den vierten Theil vom Schwefel des Ca SO enthält.

einem unfühlbaren Pulver zerrieben und viermal bei etwa 900° C. geglüht worden. Ein Theil wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, ein zweiter mit Natronkalk, ein dritter für sich.

0,168 Zuckerkohle gaben 0,560 Kohlensäure oder 90,91 pC. Kohlenstoff und 0,011 Wasser oder 0,72 pC. Wasserstoff.

0,2065 Zuckerkohle gaben 0,0077 Platinsalmiak oder 0,24 pC. Stickstoff.

0,960 Zuckerkohle gaben 0,003 Asche oder 0,31 pC.

Kohlenstoff	90,91
Wasserstoff	0,72
Stickstoff	0,24
Asche	0,31
Sauerstoff	7,82
	100,00

Demgemäfs habe ich angenommen, dafs in 100 Theilen Zuckerkohle 91 Theile Kohlenstoff enthalten seyen. Um zu erfahren, wie viel von dieser Kohle bei einem jedesmaligen Glühversuch verbrenne, wurde sie theils für sich, theils mit kohlensaurem Baryt vermischt geglüht; auch kohlensaurer Baryt allein der ein wie allemal gleichen Temperatur ausgesetzt.

2,937	Zuckerkohle	verloren	0,031	Grm.
2,980	»	»	0,033	»
1,766	»	»	0,031	»
0,161	»	»	0,033	»

Da hiernach von sehr ungleichen Quantitäten Zuckerkohle gleiche Gewichtsmengen von 0,031 — 0,033 Grm. verbrannten, so habe ich 0,033 Grm. von dem Gewichtsverlust abgezogen, den Gemenge aus Glaubersalz, Zuckerkohle und kohlensaurem Baryt erfuhren. Gerade bei diesen Versuchen mufste es geschehen, da das Gemenge erst dann schmilzt, wenn die Hitze

schon denjenigen Grad überstiegen hat, wobei die Kohle auf Kosten der Luft in den Tiegeln verbrennen mufste.

(2) Kohlensaurer Baryt verliert, bei 900° weder für sich noch mit Kohle gemengt, Kohlensäure; denn

2,785 kohlensaurer Baryt verloren 0,002 oder 0,07 pC.

Ein Gemenge aus :

0,161 Zuckerkohle,
3,390 kohlensaurem Baryt,

3,551

verlor 0,035 — 0,033 oder 0,06 pC.

(3) Schwerspath zersetzt sich mit Kohle bei 900° zu Kohlensäure und Schwefelbarium.

31,71 Zuckerkohle,
68,29 schwefelsaurer Baryt,

100,00.

1,844 Gemenge verloren 0,508 — 0,033 oder 25,75 pC.

1,844 Gemenge liefsen 0,033 oder 1,79 pC. unzersetzten Schwerspath.

1,844 Gemenge gaben 1,481 Kohlensäure oder 21,91 pC unverbrannten Kohlenstoff.

Das Gemenge enthielt 28,86 pC. Kohlenstoff; da 21,91 pC. nicht angegriffen waren, so mufsten 6,95 pC., mit 18,53 pC. Sauerstoff 25,48 pC. Kohlensäure geliefert haben.

Das Gemenge enthielt ferner 68,29 pC. Schwerspath; da 1,79 pC. nicht verändert waren, so hatten 66,50 pC. ihren Sauerstoff verloren, oder 18,24 pC.

(4) Gyps wird, da Schwefelcalcium nicht schmelzbar ist, beim Glühen mit Kohle nicht leicht durch seine ganze Masse reducirt; die Producte sind Kohlensäure und Schwefelcalcium.

Es wurden gemengt :

41,22 Zuckerkohle,
58,78 schwefelsaurer Kalk,
100,00.

2,3085 Gemenge verloren bei 900° 0,691 — 0,033 oder 28,50 pC.

2,3085 Gemenge gaben 2,545 Kohlensäure oder 30,05 pC. unverbr. Kohlenstoff.

2,3085 Gemenge hinterliefsen 0,3485 oder 15,09 pC. rückständigen Gyps.

Von dem Gemenge, welches 37,51 pC. Kohlenstoff enthielt, waren somit 7,46 pC. verbrannt, welche mit 19,89 pC. Sauerstoff 27,35 pC. Kohlensäure geben.

Vom Gyps waren 43,69 pC. reducirt, welche 20,56 pC. Sauerstoff enthalten.

(5) Kohlensaures Natron ist in der Temperatur von etwa 1100° nicht flüchtig und verliert auch keine Säure.

2,307 Grm. verloren 0,008 Grm. oder 0,34 pC.

Daran hat auch wohl Niemand gezweifelt, und wenn die Fabrikanten von der Soda sagen, dafs sie sich verflüchtigt habe, so meinen sie das Schwefelnatrium, welches in dem feuchten, Kohlensäure erfüllten Raum über der glühenden Beschickung zu Soda und Schwefelwasserstoffgas wurde.

(6) Reines Glaubersalz wurde bei 1100° durch die Ofengase theilweis reducirt. Der Verlust betrug bis zu 7, ja 12 pC. und war bei verschiedenen Versuchen sehr ungleich. Wir haben gesehen, dafs das Glaubersalz durch Zusatz eines fremden Körpers, mit welchem es zusammenschmilzt, für diese Reduction weniger zugänglich wird, so dafs schon bei gleichen Aequivalenten Glaubersalz und Kreide der Glühverlust constant und die Einwirkung der Gase auf das Glaubersalz aufgehoben wurde.

Ueber Fäulnifsproducte des Thiercaseïns;

von *Paul Iljenko.*

Bei einer früheren Untersuchung über die flüchtigen Säuren im Käse, die ich zusammen mit H. Laskowski ausgeführt habe *), haben wir bedeutende Quantitäten Baldriansäure im Limburger Käse gefunden. Solches Auffinden der Baldriansäure in faulem Käse und das Auftreten derselben beim Schmelzen des Caseïns mit Aetzkali **) (wie diefs Liebig gefunden hat), machten es mir höchst wahrscheinlich, dafs die Baldriansäure und vielleicht auch ihre Homologen aus den Bestandtheilen des Caseïns bei seiner Verwesung entstehen könnten. Einige Versuche mit faulem Fibrin, wobei die Bildung der Buttersäure beobachtet wurde ***), unterstützten diese Vermuthung noch mehr. Dieses auf experimentellem Wege zu beweisen, war der Zweck meiner Arbeit; daran reiheten sich aber noch einige Beobachtungen über Fäulnifsproducte des Caseïns, die ich mir die Freiheit nehme, hier mitzutheilen. Dieser Gegenstand ist schon von Proust †) und später von Braconnot ††) untersucht worden, aber beide haben zu ihren Untersuchungen kein reines Caseïn angewendet, sondern gewöhnliches, frisches, unausgewaschenes Caseïn, einen Körper von sehr complicirter Zusammensetzung. Ich nahm zu meinen Versuchen ganz reines Caseïn.

Um mich mit der nöthigen Quantität desselben zu versehen, wandte ich mich zuerst an die Methode, welche Figuier †††),

*) Annal. der Chem. und Pharm. 1845, im Juliheft.

**) Ebendaselbst 1846, Januarheft.

***) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XI p. 253.

†) Ebendaselbst T. X p. 29.

††) Ebendaselbst T. XXXVI p. 159.

†††) Annal. der Chem. und Pharm. 1844, Decemberheft.

für Blutanalyse vorgeschlagen hatte. Ich sättigte frisch abgerahmte Milch mit Kochsalz, liefs die Flüssigkeit einige Stunden stehen und filtrirte dann durch Leinwand und Papier. Das vollkommen klare, gelbliche Filtrat enthielt neben Kochsalz und Milchzucker auch das Caseïn aufgelöst; der ganze Fettgehalt der Milch blieb auf dem Filtrum zurück. Beim Aufkochen der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich Caseïn in Gestalt eines weifsen flockigen Niederschlags aus, den man durch Auswaschen mit heifsem Wasser leicht von anhängendem Kochsalz und Milchzucker befreien kann. Das auf diese Weise dargestellte Caseïn war vollkommen weifs, geruch- und geschmacklos, mit Alkohol und Aether behandelt, gab es kaum merkliche Spuren von Fett an dieselben ab; es enthielt aber eine beträchtliche Menge anorganischer Bestandtheile (bis 11,8 pC.). Im Kleinen gelang mir diese Darstellungsart vollkommen, als ich aber zur Operation in gröfserem Mafsstabe (etwa mit 100 Pfund Milch) überging, bin ich auf grofse Schwierigkeiten gestofsen; die mit Kochsalz gesättigte Milch läfst sich äufserst langsam, sogar durch Leinwand filtriren, und die Fettmasse schliefst eine so grofse Quantität Flüssigkeit in sich ein, dafs kaum die Hälfte des Caseïns, welches die genommene Milch liefern sollte, gewonnen wurde.

Weit ergiebiger habe ich die Methode gefunden, welche zuerst von Rochleder*) angewendet und neuerlich vielfach im chemischen Laboratorium zu Giefsen benutzt wurde**). Ich nahm frisches rohes Caseïn, so wie es hier im Handel vorkommt (und so dargestellt wird, dafs man die Milch in der Wärme freiwillig coaguliren läfst und dann die Molke abseiht), wusch mit Wasser aus, löste in NaO CO_2 ohne Erwärmen auf und liefs die Lösung 24 Stunden ruhig stehen. Es setzte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke Schicht Rahm ab,

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLV S. 253.

**) Ebendaselbst Bd. LVIII S. 301—322.

dieselbe wurde abgenommen und aus der durchgeseihten Lösung, das Caseïn durch Schwefelsäure gefällt, mit Wasser gut ausgewaschen und durch Behandeln mit Alkohol und Aether von den letzten Antheilen Fett befreit. Auf diese Weise bereitete ich mir gegen 8 Pfund Caseïn, übergofs es mit destillirtem Wasser und liefs das Gemenge bei Luftzutritt in der Sommerwärme stehen.

Nach einer Woche konnte man keine Gasentwickelung wahrnehmen, aber die Masse fing an Geruch zu verbreiten und die darüberstehende Flüssigkeit reagirte schwach alkalisch. Der Geruch erinnerte an den der alten mageren Käsearten. Bald aber wurde der Geruch sehr intensiv und höchst unangenehm; die Flüssigkeit reagirte noch immer schwach alkalisch und man bemerkte eine deutliche Gasentwickelung; die Gase bestanden aus kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium. Nach je drei bis vier Tagen gofs ich das Flüssige ab und ersetzte es durch reines Wasser. Nach ungefähr drei Wochen reagirte die Flüssigkeit noch immer alkalisch, hatte sehr intensiven Geruch nach Schwefelammonium und faulem Käse angenommen und die entweichenden Gase enthielten kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium. Nach ungefähr 2½ Monaten hatte sich die genommene Caseïnmasse bedeutend vermindert. Alle lösliche Producte der Fäulnifs waren in der Flüssigkeit enthalten, welche ich durch das wiederholte Uebergiefsen des Caseïns mit Wasser erhalten hatte.

Alle diese Flüssigkeiten verhielten sich untereinander vollkommen ähnlich und wurden daher alle zusammengemischt untersucht. Durch mehrmaliges Filtriren befreite ich sie von den suspendirten Caseïntheilchen. Sie waren alle durchsichtig, gelblich gefärbt, reagirten alkalisch, gaben alle mit Essigsäure einen flockigen weifsen Niederschlag. Wurden sie mit etwas Schwefelsäure und Alkohol versetzt und gekocht, so bemerkte man gleich einen angenehmen Obstgeruch.

Ein Theil dieser Flüssigkeiten wurde zur Gewinnung und Untersuchung der flüchtigen Producte der Fäulnifs verwendet, der andere zur Darstellung und Untersuchung der nichtflüchtigen.

a. *Die flüchtigen Producte.*

Die obenerwähnte, von faulem Caseïn abgegossene Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, von dem sich ausscheidenden Caseïn getrennt und der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte sauer, sein Geruch war unzweideutig der der Butter- und Baldriansäure, aber es war dabei noch ein Nebengeruch zu unterscheiden, was in der Anwesenheit eines besonderen Oels seinen Grund hatte. Ich suchte das letztere von den flüchtigeren Säuren auf folgende Weise zu trennen.

Die sauren Destillate wurden mit $NaO\ 2CO_2$ gesättigt und in einer Retorte abgedampft. Auf diese Weise bekam ich im Rückstande die Natronsalze der flüchtigen Säuren, und das wasserklare Destillat war die wässerige Lösung des Oels, welches durch seinen charakteristischen Geruch sich zu erkennen gab. Kocht man dieses riechende Wasser mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure, so färbt es sich braungelb; beim Kochen mit Salzsäure bekömmt es eine rosenfarbige Nuançe. Beim Schütteln mit vielem Aether nahm dieser das riechende Oel auf. Die ätherische Lösung war vollkommen farblos. Sie wurde von der wässerigen Flüssigkeit abgenommen und der Aether durch freiwillige Abdunstung entfernt; der Rückstand war ein braun gefärbtes Oel von sehr unangenehmem Geruch. Löst man es jetzt wieder in Aether auf, so ist die Lösung nicht mehr farblos, sondern gelbbraun gefärbt. Eine Veränderung, welche das Oel nur durch Berührung mit der Luft erlitten haben kann. In diesem veränderten (oxydirten) Zustande hat es seine Flüchtigkeit behalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Giefst man zu seiner alkoholischen Auflösung Wasser zu, so trübt sich die Lösung durch das sich ausscheidende Oel.

Es scheint in diesem Zustande saure Eigenschaften zu haben; denn begiefst man es mit Kalilösung, so löst es sich zu einer gelblichen Flüssigkeit auf; giebt man zu dieser Flüssigkeit Chlorbarium, so scheidet sich ein beinahe weifser Niederschlag ab. Eine ausführliche Untersuchung konnte ich wegen Mangel an Substanz nicht vornehmen, jedoch scheint es nahe zu stehen dem Oele, welches ich und Laskowski bemerkt haben während des Abdampfens der Salze der flüchtigen Säuren des Käses*).

Die trockene Masse der Natronsalze wurde in einer Retorte durch Weinsteinsäure zersetzt und von Neuem destillirt. Da mir der Geruch des Destillats hauptsächlich Butter- und Baldriansäure, oder eine von beiden zu erkennen gab, so verfuhr ich zu ihrer Trennung auf folgende Weise. Das Destillat wurde mit BaO CO_2 gesättigt, zur Trockene abgedampft und mit sehr wenig heifsem Wasser behandelt, um die leichtlöslichere, buttersaure Barylerde von dem BaO, $\overline{V}$ zu trennen. Aus der Lösung sonderten sich kleine körnige Krystalle ab, die ich, bei 100° C. getrocknet, der Analyse unterwarf. Dabei fand ich Folgendes:

I. 1,229 Grm. Barytsalz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,393 CO_2 und 0,504 HO.

II. 0,924 Grm. gaben 1,048 CO_2 und 0,359 HO.

III. 1,534 Grm. Barytsalz hinterliefsen nach dem Glühen 0,964 BaO CO_2.

IV. 1,802 Grm. Barytsalz hinterliefsen nach dem Glühen 0,138 BaO CO_2.

Die nach diesen Resultaten berechnete procentische Zusammensetzung und Formel stimmt ganz genau mit denen des buttersauren Baryts, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LV S. 83.

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	600	30,89	31,11	30,98
7 „	Wasserstoff	87,5	4,50	4,59	4,30
3 „	Sauerstoff	300	15,45	15,47	15,65
1 „	Bariumoxyd	954,85	49,16	48,83	49,07
$C_8 H_7 O_3$, BaO		1942,35	100,00	100,00	100,00.

Der Rückstand, nach der Entfernung des buttersauren Baryts, wurde mit so viel heifsem Wasser versetzt, dafs er sich darin auflöste. Die Lösung wurde eingedampft. Es zeigten sich keine Krystalle. Die Lösung wurde also wieder zur Trockene abgedampft, wieder mit heifsem Wasser behandelt und nur das ungelöst gebliebene analysirt. Ich bekam folgende Resultate:

I. 2,062 Grm. des Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 1,21 BaO CO_2.

II. 1,866 Grm. des Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 1,198 BaO CO_2.

III. 1,424 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 1,83 CO_2 und 0,693 HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des baldriansauren Baryts und geben für das Salz folgende procentische Zusammensetzung, welcher ich die nach der Formel:

$$C_{10} H_9 O_3, BaO$$

berechnete beifüge:

		Theorie		Versuch	
10 Aeq.	Kohlenstoff	750	35,42	35,12	„
9 „	Wasserstoff	112,5	5,31	5,42	„
3 „	Sauerstoff	300	14,18	13,82	„
1 „	Bariumoxyd	954,85	45,09	45,64	45,52
$C_{10} H_9 O_3$, BaO		2117,35	100,00	100,00	100,00.

Hierbei mufs ich bemerken, dafs ich bei einer anderen, scheinbar ganz unter denselben Umständen stattgefundenen Fäul-

nifs des Caseïns, blofs Buttersäure gefunden habe; das Silbersalz hinterliefs nach dem Verbrennen 55,94 und 55,98 pC. Silber, und die Theorie verlangt für Buttersäure 55,38 pC. Wäre Baldriansäure zugegen, so sollte der Silbergehalt viel geringer ausfallen.

Wie läfst sich nun das Entstehen dieser Säure aus den Bestandtheilen des Caseïns bei seiner Verwesung erklären? Ich glaube solche Erklärung ist gar nicht möglich bei dem, was wir jetzt über die Zusammensetzung und die Constitution des Caseïns wissen. Schlofsberger*) hat neulich über die Einfachheit des Caseïns Zweifel ausgesprochen. Nach seinen Versuchen soll es wenigstens aus zwei Stoffen, schwefelfreiem und schwefelhaltigem, bestehen. Welcher von diesen beiden Substanzen die beiden oben erwähnten Säuren ihre Entstehung verdanken, ist blofs durch directe Versuche zu entscheiden möglich, und diesen Versuchen mufs die Isolirung der Caseïnbestandtheile vorangehen, was noch genauer zu ermitteln übrig ist.

b. *Die nichtflüchtigen Fäulnifsproducte.*

Zur Aufsuchung derselben wurde der andere Theil der faulen Flüssigkeiten verwendet. Nach Proust und Braconnot ist die bei der Fäulnifs des Caseïns sich bildende nichtflüchtige Substanz hauptsächlich Käseoxyd oder Aposepedin. Um dieses aus der faulen Flüssigkeit abzuscheiden, habe ich dieselbe, nach der Angabe von Braconnot, in einer Retorte eingedampft, von dem sich ausscheidenden Caseïn getrennt und bis zur Syrupdicke abgedunstet. Sie bildete in diesem Zustande eine braune extractartige Masse, die beim Erkalten nicht erstarrte, im Gegensatz von Braconnot's Angabe. Beim Uebergiefsen mit Alkohol blieb ein weifser, pulveriger Rückstand, der sich in Alkohol nicht merklich löste. Der Alkohol nahm davon eine gelbliche

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LVIII S. 95.

Farbe an. Durch Auswaschen mit Alkohol gelang es mir, das Pulver ziemlich weifs darzustellen. Dieser pulverige Rückstand war löslich im Wasser und hätte das von Braconnot beschriebene Aposepedin seyn sollen; aber sein Verhalten zu Reagentien stimmte mit dem, was Braconnot darüber angiebt, nicht überein; Galläpfelinfusion gab einen Niederschlag, der sich in Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löste, aber schwefelsaures Eisenoxyd, CaCl, BaCl, $PtCl_2$, gaben ebenfalls Niederschläge, was mit dem Aposepedin nicht geschehen sollte.

Aus der ersten Portion Alkohol, mit welchem die syrupdicke Masse behandelt worden war (also aus dem wasserhaltig gewordenen) schied sich eine geringe Quantität kleiner, blätteriger Krystalle ab. Dieselben lösten sich in Wasser mit der grösten Leichtigkeit auf. Eine Stickstoffbestimmung gab mir auf 0,241 Substanz 0,39 Platinsalmiak; folglich 100 Theile Substanz enthalten 10,42 Stickstoff, was sehr nahe mit dem Stickstoffgehalte des Leucins übereinstimmt. Ich glaube daher, dafs Mulder mit Recht das Aposepedin blofs als unreines Leucin betrachtet *). Bei mir war es in der eingedampften Masse offenbar mit löslichem Caseïn verunreinigt. Das Auftreten des Leucins scheint mit der Bildung der flüchtigen Säuren im Zusammenhange zu stehen; beim Schmelzen des Caseïns mit Kali hat Liebig Leucin und gleichzeitig Baldriansäure gefunden **).

Säuren schlugen aus der faulen Flüssigkeit einen weifsen, flockigen Körper nieder, dessen Eigenschaften mit denen des Caseïns vollkommen übereinstimmten. Ich habe den durch Essigsäure erzeugten Niederschlag ausgewaschen, bei 120° getrocknet und analysirt. Dabei ist Folgendes gefunden worden:

I. 0,582 Grm. hinterliefsen nach dem Einäschern 0,025 Grm. oder 4,3 pC.

---

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie 4te Auflage Bd. IX S. 684.

**) Annal. der Chem. und Pharm. 1846, Januarheft.

II. 0,644 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 1,265 CO_2 und 0,405 HO.

III. 0,452 Grm. gaben 1,1 Platinsalmiak.

IV. 0,503 » » 1,23 »

Daraus läfst sich folgende procentische Zusammensetzung berechnen; ich füge ihr die von Mulder für Caseïn gefundene zur Vergleichung bei:

	Mulder	der obige Versuch
Kohlenstoff	54,207	53,69
Wasserstoff	7,160	7,02
Stickstoff	15,618	15,03 und 15,65
Sauerstoff, Schwefel	23,015.	

Absoluter Alkohol schlägt aus der faulen Flüssigkeit ebenfalls einen Körper nieder, der alle Eigenschaften des auf dieselbe Weise niedergeschlagenen Caseïns besitzt. Wegen dieser Uebereinstimmung habe ich es der Elementaranalyse nicht unterworfen.

Nach diesen Versuchen also finden sich unter den nichtflüchtigen Fäulnifsproducten Leucin und Caseïn in löslichem Zustande. Leucin ist durch Oxydation entstanden, und wie Gorup-Besanez bei Fäulnifs der Galle*) dieselben Producte gefunden hat, welche sie bei Zersetzung durch Säuren und Alkalien liefert, so liefert auch das Caseïn das Leucin und die flüchtigen Säuren bei seiner Fäulnifs und bei der Einwirkung des Alkalis in hoher Temperatur. Was die Löslichkeit des Caseïns in diesem Falle anbetrifft, so ist sie durch Ammoniak, welches selbst ein Product der Fäulnifs ist, bedingt.

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIX S. 129.

Ueber die Liebig'sche Darstellungsmethode arsenfreien Antimons;

von Dr. *A. Bensch*

Es ist bekannt, dafs die von Liebig angegebene Methode zur Darstellung eines arsenfreien Antimonregulus vielfach für richtig erklärt worden, aber auch von vielen Seiten verworfen worden ist, so in jüngster Zeit von Berzelius. Ich selbst habe die Liebig'sche Methode mehrmals mit vollkommen gutem Erfolg angewendet und glaubte es irgend einem unbekannten Umstande zuschreiben zu müssen, dafs die von Berzelius angestellten Versuche, die doch bestimmt auf die gröfste Genauigkeit Anspruch machen können, so gänzlich fehlschlugen, wefshalb ich es mir zur Aufgabe stellte, diese auszumitteln, um dieser, sowohl durch ihre Einfachheit als Billigkeit sich auszeichnenden Methode einen allgemeineren Eingang zu verschaffen.

Ich verschmolz einen käuflichen Regulus Antimonii mit 2 pC. Arsenik und verwendete diesen zu nachstehenden Versuchen; ich behandelte davon nach der Liebig'schen Methode, indem ich ein fast reines Schwefelantimon verwendete; es gelang mir jedoch nicht, selbst nach der zehnten Schmelzung mit Soda, das Arsenik fortzuschaffen. Der Regulus wurde daher nochmals mit Schwefelantimon geschmolzen und abermals fünfmal mit Soda umgeschmolzen, doch auch hierdurch konnte das Arsenik nicht entfernt werden. Auch dadurch, dafs ich der zur Reinigung angewendeten Soda Schwefel zufügte, konnte ich kein genügendes Resultat erzielen. Es war nur noch möglich, dafs das Eisen hier eine Rolle spielt, wefshalb ich eine neue Quantität des 2 pC. Arsenik enthaltenden Regulus mit der vorgeschriebenen Menge Schwefelantimon, dem etwas Eisenfeile zugesetzt worden war, verschmolz; der erhaltene Regulus war sehr eisenhaltig, wurde

aber nach dreimaligem Umschmelzen mit Soda völlig frei von Arsenik und fast frei von Eisen.

Es wurde nun der Zusatz von Schwefelantimon fortgelassen und eine andere Quantität von dem 2 pC. Arsenik enthaltenden Regulus mit Eisenfeile allein geschmolzen, doch gelang es selbst nach der sechsten Schmelzung nicht, das Arsenik zu entfernen. Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dafs nicht das Eisen allein Bedingung ist, es wurde daher statt der Eisenfeile, Schwefeleisen angewendet, der Zusatz von Schwefelantimon aber unterlassen, was zu einem völlig befriedigenden Resultate führte, indem nach der dritten Schmelzung mit Soda der Arsenik völlig entfernt war und die Schlacke eine hellgelbe Farbe zeigte.

Von dem 2 pC. Arsenik enthaltenden Regulus wurden 6 Unzen mit 2 Drachmen feingepulvertem Schwefeleisen vermischt und zusammengeschmolzen, darauf 1 Unze reine Soda zugefügt und ¼ Stunde bei nicht starkem Feuer im Flufs erhalten. Die Schlacke war schwarz, sehr gut geschmolzen, der Regulus stark eisenhaltig, brannte auf der Kohle, nachdem er mit der Löthrohrflamme angeblasen, nicht fort, wenn ein kalter Luftstrom darauf geführt würde, roch stark nach Arsenik. Der Regulus wog 5½ Unze, er wurde, nachdem er von der Schlacke völlig gesäubert, nochmals mit 1 Unze reiner Soda umgeschmolzen und ¼ Stunde hindurch im Flufs erhalten; die Schlacke roch zu Anfang der Schmelzung stark nach Arsenik, doch verlor sich dieser Geruch zu Ende der Schmelzung gänzlich. Die Schlacke war braun gefärbt, der Regulus roch nicht mehr nach Arsenik, verbrannte ziemlich gut, doch zeigten sich noch Spuren von Verschlackung auf der Oberfläche des Kerns, er wurde defshalb nochmals mit 1 Unze Soda ¼ Stunde hindurch geschmolzen, wodurch eine helle Schlacke, ein völlig von Arsenik freier Regulus erhalten wurde, der ohne Verschlackung leicht bis auf ein kleines Bleikorn auf der Kohle verbrannte, wenn er, nachdem er mit der Löthrohrflamme gut erhitzt, mit kalter Luft angeblasen wurde.

Nach diesen Versuchen, die ich mit mehreren Quantitäten Antimon, mit gleich befriedigendem Resultate wiederholte, scheint mir die Gegenwart von *Schwefeleisen* eine unerläfsliche Bedingung zum Gelingen der Operation zu seyn, und vermuthe ich, dafs die Verwandtschaft des Schwefeleisens zum Arsenikeisen, also gleichsam eine Arsenikkiesbildung die Ursache der Trennung des Arseniks vom Antimon ist. Der Arsenikkies besteht aus $As\,S_2 + Fe\,As_2$ und werden aus 2 Fe S und 2 As, $Fe\,S_2 + Fe\,As_2$, dieses Arsenikeisen ist vielleicht die Ursache, dafs die Schlacke zu Anfang der Schmelzung, mit einem eisernen Draht herausgenommen, nach Arsenik riecht, nachher aber, wenn mit der vorhandenen Soda eine Umsetzung Statt gefunden hat, so dafs alles in arsenigsaures Natron umgewandelt ist, dieser Geruch bei Abwesenheit von Kohle nicht wahrgenommen werden kann.

Ich habe noch zu bemerken, dafs ich mich bei der Prüfung des Antimons auf Arsenik nicht auf die Löthrohrprobe allein beschränkt habe, es sind stets, nachdem durch das Löthrohr kein Arsenik mehr wahrgenommen werden konnte, 5 Grm. Regulus fein gepulvert, mit Soda und Salpeter verpufft, die Masse mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit Salzsäure mehrere Stunden gekocht, dann mit schwefligsaurem Natron, um die Arseniksäure zu reduciren, mehrere Stunden hindurch behandelt worden. Der mit Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag wurde mit Soda und Cyankalium im Kohlensäurestrom behandelt und bestätigte sich in genannten Fällen die Abwesenheit des Arseniks vollständig.

Ich glaube annehmen zu können, dafs diejenigen, welche die Prüfung der Liebig'schen Methode unternahmen und zu einem unbefriedigenden Resultate gekommen sind, mehr die Theorie derselben im Auge hatten, als die Methode selbst, und dadurch zu mannichfachen Abänderungen der Methode geführt worden sind. Man ging davon aus, dafs das reine Schwefelantimon einem bis auf Arsenik reinen Antimon bei Gegenwart

von Soda im Stande ist, das Arsenik zu entziehen, während Liebig's Methode lediglich für einen eisenhaltigen Regulus gegeben worden ist. Liebig giebt die Berthier'schen Verhältnisse zur Darstellung eines Antimonregulus an, nach diesen bekommt man aber stets einen Regulus, der stark eisenhaltig ist, wenn man nicht statt der reinen Eisenfeile eine bis zur Hälfte oxydirte anwendet, was in der That nicht selten der Fall seyn mag. Zieht man nun in Betracht, dafs 2 Thle. Schwefeleisen schon mehr als hinreichend sind, um 1 Thl. Arsenik zu entziehen, ein Regulus aber selten über 1 pC. Arsenik enthält, so kann ein Mifslingen der Liebig'schen Methode nur dann Statt finden, wenn auf den metallischen Zustand der Eisenfeile nicht Rücksicht genommen wird, oder wenn man einen reinen, mit Arsenik versetzten Regulus, wie es vielleicht Berzelius, Mosander und Berlin gethan haben mögen, zum Versuch verwendet.

Um also sicher zu einem günstigen Resultat zu kommen, nehme man die Berthier'schen Verhältnisse, 100 Thle. käufliches Schwefelantimon, 42 Thle. möglichst metallische, nicht oxydirte Eisenfeile, 10 Thle. entwässertes Glaubersalz und 2 Thle. Kohle, schmelze davon einen Regulus.

Dieser Regulus mufs stark eisenhaltig seyn, was leicht an der schwarzen Schlacke zu erkennen ist, welche sich beim Anblasen mit der Löthrohrflamme zeigt und ein weiteres Fortbrennen auf der Kohle in einem kalten Luftstrome verhindert; sollte er es jedoch nicht seyn und leicht auf der Kohle verbrennen, so füge man 2 pC. Schwefeleisen zu und nehme die Schmelzung vor, wie sie Liebig angiebt. 16 Thle. eisenhaltiger Regulus, mit 1 Thl. Schwefelantimon gemengt, werden mit 2 Thln. trockener Soda eine Stunde hindurch im Flufs erhalten, der gewonnene Regulus, nachdem er gut von der Schlacke gesondert, wird nochmals mit 1½ Thl. und dann mit 1 Thl. Soda umgeschmolzen, bis die Schlacke eine hellgelbe Farbe zeigt.

Die Hitze mufs beim Schmelzen so gehalten werden, dafs

die Soda auf den Tiegel nicht zu sehr einwirkt, die Masse mufs ziemlich ruhig fliefsen, ohne stark zu schäumen, letzteres wird durch die Kieselerde des Tiegels hervorgerufen, kann aber vermieden werden, wenn die Hitze etwas gemäfsigt wird.

Man hat bei Anwendung hessischer Tiegel sehr häufig dadurch grofse Verluste, dafs das Antimon durch den Tiegel fliefst; diefs kann jedoch leicht dadurch verhütet werden, dafs man den Tiegel zuvor mit etwas feuchter Soda einreibt, dann so stark erhitzt, dafs die Soda schmilzt, worauf man nach und nach das zu reinigende Metall nebst Beschickung einträgt.

Ich kann nicht unterlassen, hier auf ein vollkommen arsenfreies Antimonium crudum aufmerksam zu machen, was von Hrn. Joh. Georg Bohl in Eisenach neuerdings in den Handel gebracht wird, selbiges enthält nach einer Analyse, die ich im vorigen Jahre ausgeführt habe, in 100 Theilen 95 Schwefelantimon, 0,6 Schwefelblei, 2,2 Schwefeleisen und 0,3 Schwefel, ein Fabrikat, was gewifs die Beachtung verdient.

Ueber den Kobalt- und Nickelgehalt des Braunsteins;

von *W. Gregory.*

(Briefliche Mittheilung an J. Liebig).

In den Annalen Bd. LIX S. 27 ist eine Abhandlung von Hrn. Völcker enthalten, worin derselbe beweist, dafs der Braunstein sehr häufig Kobalt enthält. Ich mufs aber daran erinnern, dafs ich schon vor 1842 diese Thatsache beobachtet habe; denn in der 7ten Auflage von »Turner's Elements of Chemistry« London 1842, findet man diese Stellen. Seite 416 (wo von der Reinigung der Mangansalze gehandelt wird) heifst es: »Sollte der erste Tropfen Schwefelammonium (nachdem alles Eisen auf andere Art abgeschieden worden ist) einen dunklen

Niederschlag verursachen, so rührt dieſs von der Anwesenheit nicht des Eisens, sondern des Kobalts und Nickels her, welche, nach Gregory, fast immer in geringer Menge im Braunstein vorhanden sind.“ Seite 448 (wo vom Kobalt die Rede ist) heifst es: »Gregory hat es auch in vielen Sorten Braunstein entdeckt,“ und endlich Seite 452: »Das Nickel ist ein Bestandtheil des meteorischen Eisens, und nach Gregory auch des Braunsteins.“

Ich schrieb Ihnen zu der Zeit, 1840 oder 1841, einen Brief, worin ich Ihnen diese Beobachtungen für die Annalen mittheilte, allein sie erschienen nicht darin, und ich begnügte mich damit, sie im Turner zu veröffentlichen. Man sieht, dafs mein Verfahren genau das von Hrn. Völcker empfohlene war, indem ich weiter Seite 416 sage: »Sie werden (d. h. Kobalt und Nickel) leicht abgeschieden, indem man Schwefelammonium, bis es einen rein fleischfarbigen Niederschlag bewirkt, zusetzt.« Ich brauche kaum zu erwähnen, dafs ich seitdem immer dasselbe Verfahren benutzte und dafs ich es jährlich in meinen Vorlesungen angezeigt habe.

Hr. Völcker hat das Nickel nicht in den von ihm untersuchten Braunsteinsorten gefunden, vielleicht hat er es nicht gesucht. Ich untersuchte 7 — 8 Sorten, und in allen, mit Ausnahme von einer einzigen, fand ich beide Metalle, wie zu erwarten stand, da sie sich so constant begleiten. Ich verwandelte die Schwefelmetalle in kleesaure Salze, welche ich in Aetzammoniak löste, und die dunkelrothe Auflösung liefs beim Stehen immer eine gewisse Menge des grünen Nickeldoppelsalzes fallen, wobei die rothe Farbe der Flüssigkeit reiner wurde. Allerdings ist in den von mir untersuchten Braunsteinsorten mehr Kobalt wie Nickel vorhanden, doch fand ich in keinem das Kobalt ohne Spuren von Nickel.

Ueber die Wirkung des Zinks auf selenige Säure.

Das Zink verhält sich zur selenigen Säure nicht ganz auf dieselbe Weise, wie zur schwefligen Säure, es bildet sich nicht eine der dithionigen Säure entsprechende Säurestufe des Selens, sondern es wird Selen reducirt, und es entsteht ein saures, selenigsaures Zinkoxyd, welches bis jetzt noch nicht beobachtet worden war.

Stellt man ein Stück blankes Zink in eine ziemlich concentrirte Lösung von seleniger Säure in Wasser, so bekleidet es sich bald mit einer dünnen Lage von reducirtem rothem Selen, während man von seiner Oberfläche eine concentrirtere Flüssigkeit herabfliefsen sieht. Eine Zersetzung von Wasser findet hierbei nicht Statt. Um die Wirkung zu beschleunigen, nimmt man am besten einen grofsen Ueberschufs von blanken Zinkdrehspähnen. Sie werden nach und nach in ein Gemenge von Selenzink und freiem Selen verwandelt.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann man bei sehr gelinder Wärme bis zu einem gewissen Grade verdunsten; sobald sie aber concentrirter zu werden anfängt, ist diefs nicht mehr ohne Zersetzung möglich; man läfst sie dann freiwillig oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunsten. Erst wenn sie syrupdick geworden ist und erst nach wochenlanger Ruhe, bilden sich darin grofse gelbe Krystalle von dem sauren Salz, die man mit feinem Filtrirpapier abtrocknet.

Dieses Salz ist, wie die Analyse gezeigt hat,

$$= \dot{Zn}\ddot{Se}^4 + 3\ \dot{H},$$

also eine Verbindung von neutralem, selenigsaurem Zinkoxyd mit 3 At. wasserhaltiger, seleniger Säure $= \dot{Zn}\ddot{Se} + 3\ \dot{H}\ddot{Se}$. Es bildet meist ansehnlich grofse Krystalle von rein gelber Farbe, ganz wie neutrales, chromsaures Kali. Sie sind schiefe Rhomboïdsäulen mit Abstumpfungen der Randkanten und häufig

auch der stumpfen Seitenkanten. Meist sind zwei Individuen zu einem Zwilling so verbunden, dafs die Zusammensetzungsebene parallel einer der Seitenflächen, und der Umdrehungswinkel 180° ist.

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser leicht löslich, ohne Farbe, die Lösung reagirt stark sauer und wird nicht durch Säuren verändert. Erhitzt man sie aber, so trübt sie sich, indem sich das Salz zersetzt in selenige Säure und in neutrales selenigsaures Zinkoxyd, welches sich als ein farbloses, krystallinisches Pulver abscheidet und erst nach langer Berührung mit der Flüssigkeit wieder auflöst. Erhitzt man einen Krystall bis zu 30 — 40°, so erleidet er dieselbe Zersetzung und wird weifs und undurchsichtig. Weiter erhitzt, schmilzt er; es destillirt Wasser ab, und zuletzt sublimirt sich selenige Säure, mit Zurücklassung von neutralem oder basischem Salz, je nach der Hitze.

1,527 Grm. Salz gaben 0,139 Grm. Wasser, und hinterliefsen, nachdem in stärkerer Hitze alle austreibbare selenige Säure abdestillirt worden war, 0,350 Grm. Rückstand. Dieser, in Salzsäure gelöst und die Lösung im Sieden mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron gefällt, gab 0,227 Grm. geglühtes Zinkoxyd.

Diefs giebt für 100 Theile:

	gefunden	nach der Formel
Zinkoxyd . .	14,86	13,97
Selenige Säure .	76,03	76,72
Wasser . . .	9,10	9,31.

W.

Ausgegeben den 16. October 1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol; von *H. Noad.*

Erste Abhandlung.

Toluylsäure und Nitrotoluylsäure.

(Gelesen vor der Chemical Society of London, am 7. Juni 1847.)

Wir besitzen in der Benzoësäure und ihren Abkömmlingen eine Gruppe organischer Substanzen, welche mit einer grofsen Anzahl anderer Körperfamilien in engster Beziehung stehen. Diese Gruppe ist von verschiedenen Chemikern mit Vorliebe studirt worden, und ihren Untersuchungen verdanken wir die Kenntnifs einer grofsen Reihe interessanter Zersetzungsproducte.

Die Benzoësäuregruppe kann als Prototype verschiedener anderer paralleler Gruppen betrachtet werden, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu der ersteren in einer sehr einfachen Beziehung stehen. In dem Maafse, als die Benzoëreihe genauer untersucht wurde, sind wir auch mit den anderen Gruppen bekannter geworden, gerade so wie das Studium des Alkohols und seiner Verbindungen Licht verbreitet hat über mehrere Reihen correspondirender Verbindungen.

Die Methylverbindungen, deren Kenntnifs wir den Versuchen von Dumas und Péligot*) verdanken und die Amylreihe, mit welcher uns Cahour's **) in seinen Untersuchungen über das Kartoffelfuselöl bekannt gemacht hat, bilden zwei Gruppen, deren Analogie mit dem Alkohol sich nach allen Richtungen verfolgen läfst. Diese Reihen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt eines Multiplums von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff (C_2 H_2).

$HO, C_2 H_3 O$ = Methyloxydhydrat
$HO, C_4 H_5 O$ = Aethyloxydhydrat
$HO, C_{10} H_{11} O$ = Amyloxydhydrat.

Dieselbe Beziehung macht sich bei den Säuren geltend, welche aus diesen Körpern durch Oxydationsprocesse gebildet werden und diese Säuren sind vielleicht noch mehr geeignet, die angedeutete Beziehung in's Licht zu stellen, da die Mannichfaltigkeit der Bildungsweisen derselben, welche keineswegs *nur* aus den Alkoholen sich erzeugen, die vielen Lücken, welche noch immer in der Alkoholreihe offen stehen, in der Säurereihe bereits gefüllt hat, wie man aus einem Blick auf die folgende Tabelle ersieht.

Alkohole	Säuren
$HO, C_2 H_3 O$ Holzgeist	$HO, C_2 H O_3$ Ameisensäure
$HO, C_4 H_5 O$ Alkohol	$HO, C_4 H_3 O_3$ Essigsäure
» » »	$HO, C_6 H_5 O_3$ Metacetonsäure
» » »	$HO, C_8 H_7 O_3$ Buttersäure
$HO, C_{10} H_{11} O$ Fuselöl	$HO, C_{10} H_9 O_3$ Valeriansäure
» » »	$HO, C_{12} H_{11} O_3$ Capronsäure
» » »	$HO, C_{14} H_{13} O_3$ Oenanthylsäure
» » »	$HO, C_{16} H_{15} O_3$ Caprylsäure
» » »	$HO, C_{18} H_{17} O_3$ Pelargonsäure
» » »	$HO, C_{20} H_{19} O_3$ Caprinsäure.

*) Diese Annal. Bd. XV S. 1.
**) Ebendaselbst Bd. XXX S. 288.

Es scheint nun, dafs die Benzoësäure ein Glied ist einer ähnlichen Reihe von Säuren, welche sich in ihrer Zusammensetzung ebenfalls nur durch ein Multiplum von C_2 H_2 von einander unterscheiden. Bis jetzt sind erst wenige Glieder bekannt, in mehreren Reihen kennen wir in der That nur einzelne Glieder, welche mit der Säure in gewisser Beziehung stehen. Es steht aber zu erwarten, dafs fortgesetzte Untersuchungen uns mit dieser Reihe eben so bekannt machen werden, wie wir es jetzt mit der oben angeführten Reihe sind.

In ihrer Untersuchung des Kümmelöls haben Gerhardt und Cahours*) eine neue Säure, die Cuminsäure HO, C_{20} H_{11} O_3 kennen gelehrt, welche sich durch eine scharfgezeichnete Analogie mit der Benzoësäure, nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihren chemischen Metamorphosen auszeichnet. Diese Säure unterscheidet sich von der Benzoësäure HO, C_{14} H_5 O_2 durch 3 (C_2 H_2), welche sie mehr enthält, sie steht zu der Benzoësäure in demselben Verhältnifs, in welchem die Valeriansäure zu der Essigsäure steht. Durch Destillation mit Aetzbaryt verwandelt sich die Cuminsäure in einen Kohlenwasserstoff, das Cumol, C_{18} H_{12}, welcher das Benzol C_{12} H_6 der Benzoëreihe repräsentirt.

Dieselbe Untersuchung des Kümmelöls hat uns mit einem anderen Kohlenstoff, dem Cymol C_{20} H_{14} bekannt gemacht, welches gleichfalls als ein Repräsentant des Benzols in einer anderen Reihe angesehen werden kann; bis zum gegenwärtigen Augenblicke aber ist die Säure, aus welcher dieser Kohlenwasserstoff entstehen würde und welche 4 (C_2 H_2) mehr enthalten müfste als Benzoësäure, noch nicht aufgefunden worden.

Endlich haben die Untersuchungen der Destillationsproducte der Harze von Pelletier und Walter**), des Tolubalsams

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII S. 67.

**) Ebendaselbst Bd. XXVIII S. 295.

von Deville*), des Drachenblutes von Glénard und Boudault**) einen neuen Kohlenwasserstoff geliefert, welcher von diesen Chemikern unter den Namen Retinaphta, Benzoëne und Dracyle beschrieben worden ist. Berzelius hat für diesen Körper den passenden Namen Toluol C_{14} H_8 ***) vorgeschlagen †).

Dieser Körper, welcher von Benzol nur durch einen Mehrgehalt von C_2 H_2 unterschieden ist, gehört wieder einer neuen Reihe an, von welcher bereits eine zahlreiche Gruppe von Gliedern bekannt geworden ist. Deville selbst hat durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure die der Benzolunterschwefelsäure und dem Nitrobenzol und Dinitrobenzol entsprechenden Körper dargestellt. Die Untersuchungen von Cahours über die Oxydationsproducte des Anisöls††), von Laurent über die des Esdragonöls†††) haben zu der Entdeckung der

---

*) Ann. de chim. et phys. 3. sér. T. III p. 168.

**) Journ. de pharm. et de chim. 3. sér. T. VI p. 250.

***) Berzelius Jahresbericht XXII S. 354.

†) Wenn man die Eigenschaften, welche Pelletier und Walter für die Retinaphta angeben, mit denen vergleicht, welche Deville an dem Benzoëne beobachtet hat, so ist es beinahe sicher, dafs beide Körper identisch sind, obgleich Deville geneigt scheint, eine Verschiedenheit anzunehmen. Eine vergleichende Untersuchung beider Körper fehlt jedoch noch. Was das Dracyl anlangt, so mag hier erwähnt werden, dafs gelegentlich der Untersuchung, welche ich mit Hrn. Dr. Muspratt über den Toluidin veröffentlicht habe, eine Quantität Dracyl nach dem von Glenard und Boudault angegebenen Verfahren dargestellt wurde. Wir verwandelten diesen Körper in Nitrodracyl (Nitrotoluol) und erhielten durch Behandlung mit Schwefelammonium prachtvolle Krystalle von Toluidin. In unserer Abhandlung über diese Base ist die Analyse eines schwefelsauren Salzes angeführt, beim Nachschlagen finde ich indessen, dafs wir vergessen haben anzugeben, dafs das zur Darstellung des analysirten Salzes verwendete Toluidin aus Dracyl dargestellt worden war. Diese Versuche dürften die letzten Zweifel über die Identität von Benzoëne und Dracyl entfernen.

Dr. A. W. Hofmann.

††) Diese Annal. Bd. XLI S. 56.

†††) Ebendaselbst Bd. XLIV S. 313.

Anisinsäure (Draconsäure), der Nitranisinsäure (Nitrodraconsäure) und des Anisols (Dracols) geführt, welche beziehungsweise der Salicylsäure, der Nitrosalicylsäure (Indigosäure, Anilsäure) und dem Phenol correspondiren. Noch kürzlich hat Cahours*) die Existenz des Anisylwasserstoffs (anisyliger Säure) dargethan, welche dem Salicylwasserstoff (salicyliger Säure) in der Benzoëreihe entspricht, endlich haben DDr. Muspratt und Hofmann**) die Base dargestellt, welche das Anilin repräsentirt; in der Abhandlung über diesen interessanten Körper findet sich eine sehr vollständige Uebersicht der damals bekannten Glieder der Salicyl- und Anisylreihe.

Um diesen Parallelismus vollständig zu machen, fehlte indessen bis jetzt noch ein Hauptglied, die Säure nämlich, welche der Benzoësäure entspricht. In den folgenden Zeilen will ich Bildungsweise und Eigenschaften der Säure sowohl, als der daraus entstehenden stickstoffhaltigen Säure, welche der Nitrobenzoësäure entspricht, beschreiben. Beide Körper entstehen durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes Cymol.

Darstellung des Cymols.

Die Versuche von Gerhardt und Cahours haben gezeigt, dafs das Kümmelöl (oleum cumini) ein Gemenge von zwei verschiedenen Oelen ist, nämlich von Cuminol (C_{20} H_{12} O_2), einem Körper, welcher dem Bittermandelöl entspricht und von Cymol (C_{20} H_{14}). Durch Behandlung mit Kali verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Cuminsäure, während der Kohlenwasserstoff unverändert überdestillirt. Für die Versuche, welche ich sogleich beschreiben werde, bedurfte ich des letzten Körpers, und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge; ich fand das folgende Verfahren am geeignetsten.

---

*) Diese Annal. Bd. LVI S. 307.

**) Ueber das Toluidin. Ebendaselbst Bd. LIV S. 1.

Das rohe Kümmelöl wurde zuerst für sich destillirt, die beiden ersten Drittheile, welche übergingen, enthielten alles Cymol mit einer nicht unbeträchtlichen Menge Cuminol gemischt, in der Retorte blieb fast nur Cuminol zurück. Das Destillat wurde alsdann vielmals über geschmolzenes Kali rectificirt, welches hierbei zu einer voluminösen Masse cuminsauren Kalis aufquillt. Nach drei- oder viermaliger Rectification wurde neues Kali in die Retorte gegeben und von Neuem destillirt. Das Cymol wurde als rein angesehen, wenn sich das in einer graduirten Vorlage aufgefangene Destillat nach zwei bis drei Destillationen nicht mehr verringerte. Eine kupferne Retorte ist sehr zweckmäfsig, da das Kali gläserne Retorten schnell zerstört. Durchschnittlich werden 7 Unzen Cymol von einem Pfunde rohen Kümmelöls erhalten. Das sehr theuere Kümmelöl des Handels ist von sehr wechselnder Qualität, und ohne die Güte meines Freundes R. Waringtón, durch welchen ich von frischen Samen destillirtes Oel erhielt, würde es mir schwer geworden seyn, das zur Untersuchung nöthige Material zu erhalten. Hr. Waringtón, dem ich meinen besten Dank sage, erhielt von 84 Pfund in vier Destillationen 2 Pfund 12 Unzen Oel, welche mir nach dem beschriebenen Verfahren 18 Unzen reinen Cymols lieferten.

Um das Cymol wasserfrei zu erhalten, wurde es einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gebracht und von neuem destillirt. In diesem Zustande stellt dieser Körper eine farblose durchsichtige Flüssigkeit dar, welche das Licht stark bricht und einen sehr angenehmen Geruch besitzt.

Das specifische Gewicht fand ich bei 16° zu 0,857; Gerhardt und Cahours fanden 0,860 bei 14°. Der Siedepunkt ergab sich aus zwei mit Oelen verschiedener Bereitung angestellten Versuchen bei 171,5° C. Das Cymol siedete in einer Platindraht enthaltenden Retorte, und es wurde mehr als eine Unze

Flüssigkeit überdestillirt. Gerhardt und Cahours beobachteten 175° C.

Das Cymol wurde später von denselben Chemikern als identisch mit dem Camphogen erkannt, einem Körper, welchen Dumas*) durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Camphor erhalten hatte, und welcher später genauer von Delalande**) untersucht worden ist. Im Beginnen meiner Untersuchung dachte ich, dafs sich das Cymol möglicher Weise auf diese Weise leicht in grofser Menge möge bereiten lassen. Die Schwierigkeit jedoch, wasserfreie Phosphorsäure in hinreichender Menge zu gewinnen und die geringe Ausbeute an Camphogen belehrte mich eines anderen; ich stellte nur so viel dar als nöthig war, um noch einen weiteren Beleg für die Identität desselben mit dem Cymol geben zu können; ich komme hierauf weiter unten zurück. Das aus Camphor erhaltene Cymol konnte auch durch lang fortgesetzte Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure nicht von dem eigenthümlichen Geruch des Camphors befreit werden, welcher den aromatischen Geruch des Oeles selbst vollkommen verdeckt.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol oder Camphogen ist bis jetzt nicht genau erforscht worden. Gerhardt und Cahours bemerken in ihrer Abhandlung über diesen Gegenstand folgendes :

Salpetersäure von mittlerer Concentration greift das Cymol in der Kälte nicht an; beim Erhitzen entwickelt sich salpetrige Säure, und das Cymol geht nach und nach in eine eigenthümliche Säure über, die beim Erkalten als käsige Masse herausfällt. Diese Säure ist ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und

*) Diese Annal. Bd. VI S. 249.

**) Ebendaselbst Bd. XXXVIII S. 343.

Aether, krystallisirt nur sehr schwer, zersetzt sich in der Wärme und sublimirt theilweise in sehr feinen leichten Nadeln oder wolligen Flocken.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Cymol unter Bildung der nämlichen Säure und eines gelben Harzes.

Keine dieser Substanzen ist jedoch bis jetzt analysirt worden.

Delalande sagt: Behandelt man Camphogen mit rauchender Salpetersäure in der Wärme, so verwandelt es sich in eine weifse feste Materie, die in der Säure krystallinisch wird. Diese Materie enthält Stickstoff.

Diese Angaben deuten hinlänglich darauf hin, dafs sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cymol verschiedene Körper bilden, eine Annahme, welche sich bei meiner Untersuchung hinlänglich bewahrheitet hat. Durch ein sorgfältiges Studium dieser Reactionen habe ich mich überzeugt, dafs sich nicht weniger als fünf oder sechs verschiedene Substanzen bilden. Diese Körper, welche theils saurer, theils indifferenter Natur sind, lassen sich nur mit Schwierigkeit trennen. Die vorliegende Abhandlung enthält nur die Säuren; in einer zweiten werde ich die Substitutionsproducte des Cymols und die aus ihnen entstehenden Basen beschreiben.

Ich versuchte zuerst die Einwirkung der stärksten rauchenden Salpetersäure auf Cymol. Diese Einwirkung ist äufserst heftig; um eine Explosion zu vermeiden, ist es nöthig, das Gefäfs abzukühlen. Das Oel wurde tropfenweise zugesetzt und löste sich mit dunkelrother Farbe auf. Nach mehrfach wiederholter Destillation erhielt ich eine prachtvoll krystallinische Säure, deren Analyse zu der Formel:

$$HO, C_{16} H_6 N O_7$$

führt. Die Bildungsweise dieser Säure mufs nothwendig zu der Annahme führen, dafs sie das Substitutionsproduct einer stickstofffreien Säure:

$$HO, C_{16} H_7 O_3$$

seyn müsse. Diese letztere aber ist gerade die Säure, welche bis jetzt noch in der Toluolreihe fehlt. Auf ihre Darstellung mufste daher meine Aufmerksamkeit vorzugsweise sich lenken.

Vielfach abgeänderte Versuche wurden angestellt, das Cymol ohne Mitwirkung der Salpetersäure zu oxydiren. Andauernde Behandlung mit Chromsäure, oder mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure liefs das Oel vollkommen unverändert. Uebermangansäure wirkt schnell auf Cymol ein; das Gemisch erstarrt sogleich zu einem Brei von Manganhyperoxydhydrat, allein die Reaction scheint sich zu weit zu erstrecken, wenigstens konnte ich keine Säure wahrnehmen; übrigens bedarf diese Einwirkung einer wiederholten genaueren Untersuchung.

Nach vielen vergeblichen Versuchen kehrte ich zur Salpetersäure zurück, und es gelang mir, die gesuchte Säure, für welche ich den Namen *Toluylsäure* vorschlage, auf folgende Weise darzustellen.

Gewöhnliche Salpetersäure wurde mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und ein halbes Kilogramm dieser verdünnten Säure, mit etwa 125 Grm. Cymol, in einer grofsen Retorte zwei bis drei Tage lang wiederholten Destillationen unterworfen. Bei Anwendung einer so verdünnten Salpetersäure hat man keine heftige Einwirkung zu befürchten; die Oxydation geht ruhig und langsam von Statten. Das Oel färbt sich zuerst durch Absorption von Stickstoffoxydgas blau, dann wird es dunkelgelb, und nachdem es zwanzig- bis dreifsigmal in die Retorte zurückgegossen worden ist, fängt es an, sich mehr und mehr zu verändern, es wird schwer und zähe und sinkt endlich auf den Boden der Retorte. Die Operation ist vollendet, sobald auf dem in der Vorlage verdichteten Wasser nicht länger Oeltropfen, sondern weifse Krystalle schwimmen. Wird die Destillation bei diesem Zeitpunkte unterbrochen, so erfüllt sich die ganze Retorte beim Abkühlen mit Krystallen. Je schwächer

die Salpetersäure, welche man anwendet, und je länger man destillirt, um so weifser und reiner die Säure, welche man gewinnt. War die Salpetersäure viel concentrirter als angegeben, so erfolgt bei der Siedetemperatur der Mischung eine äufserst stürmische Reaction, welche den gröfsten Theil des Retorteninhalts in die Vorlage schleudert; die Toluylsäure, welche man in einer solchen Operation gewinnt, enthält unfehlbar so grofse Quantitäten der stickstoffhaltigen Säure, dafs es schwer oder unmöglich ist, sie zu reinigen. Selbst bei langsamer und sorgfältig geleiteter Destillation mit schwächster Salpetersäure bilden sich, wie mir viele Analysen bewiesen, gröfsere oder kleinere Mengen der stickstoffhaltigen Säure, welche nur durch eine Reihe mühsamer Operationen entfernt werden kann. Erst nachdem ich die Salze beider Säuren genauer studirt hatte, fand ich eine sichere Trennungsmethode. Diese gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des toluylsauren Baryts in kaltem Wasser, während das entsprechende Salz der stickstoffhaltigen Säure sich nur wenig löst. Die rohe Säure ist aber für diese Trennungsmethode noch nicht rein genug. Um eine gelbe harzige Materie zu entfernen, wird sie, nachdem die anhängende Salpetersäure durch Waschen entfernt ist, in Kalkmilch gekocht, die erkaltete Lösung des Kalksalzes filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure gefällt. Sollte die Säure nach diesem Processe noch nicht weifs seyn, so mufs derselbe wiederholt werden. Die gewaschene Säure wird alsdann in Barytwasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und die trockene Salzmasse in kaltem Wasser wieder aufgenommen, wobei eine kleine Menge unlöslichen nitrotoluylsauren Baryts zurückbleibt. Das Barytsalz wird so lange zur Trockene verdampft und wieder aufgelöst, bis sich kein unlösliches Salz mehr absetzt. Wenn man jetzt die Säure fällt, wascht und umkrystallisirt, so hat man reine Toluylsäure.

Dieses Verfahren ist zeitraubend und liefert nur eine geringe Ausbeute. Ich bin aber bis jetzt leider nicht im Stande gewesen, ein besseres ausfindig zu machen.

Zusammensetzung der Toluylsäure.

Bei der Analyse der Säure mittelst Kupferoxyd, wurden die folgenden Resultate erhalten :

I. Säure nur durch Krystallisation und Sublimation gereinigt. 0,2225 Grm. gaben 0,569 Grm. Kohlensäure und 0,1190 Grm. Wasser.

II. Säure von einer anderen, der obigen ähnlichen Bereitung. 0,2105 Grm. gaben 0,540 Grm. Kohlensäure und 0,1130 Grm. Wasser.

III. Säure aus dem Kalksalz dargestellt. 0,160 Grm. gaben 0,415 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser.

IV. Säure aus dem Barytsalz dargestellt. 0,3120 Grm. gaben 0,803 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser.

V. Säure aus dem Barytsalz dargestellt. Zweite Bereitung. 0,320 Grm. gaben 0,825 Grm. Kohlensäure und 0,1715 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	69,74	69,96	70,09	70,19	70,31
Wasserstoff	5,94	5,96	5,98	5,98	5,95

und führen mit Berücksichtigung des aus dem Silbersalz und Barytsalz abgeleiteten Atomgewichtes zu der Formel :

$$HO, C_{16} H_7 O_3,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

			Theorie		Mittel der drei letzten Versuche
16	Aeq.	Kohlenstoff	96	70,58	70,20
8	»	Wasserstoff	8	5,88	5,97
4	»	Sauerstoff	32	23,54	»
1	»	Toluylsäure	136	100,00.	

Die Toluylsäure ist also isomer mit dem Anisylwasserstoff und mit dem benzoësauren Methyloxyd.

Eigenschaften der Toluylsäure.

Aus einer wässerigen Lösung eines toluylsauren Salzes fällt die Säure beim Vermischen mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure als eine schwere weifse käsige Masse nieder, welche sich unter dem Mikroskope in eine Masse nadelförmiger Krystalle auflöst. Sie ist reichlich löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in Nadeln anschiefst; in Holzgeist, Alkohol und Aether ist die Toluylsäure beinahe in jedem Verhältnifs löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und sublimirt ohne Zersetzung in schönen Nadeln. Im Zustande vollkommener Reinheit ist sie geruchlos und geschmacklos, selbst sehr reiner Säure haftet indefs ein eigenthümlicher widerlicher Geruch, der entfernt an Bittermandelöl erinnert. Einige Zeit lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht, verliert die Toluylsäure 1 Aeq. Wasserstoff, an dessen Stelle die Elemente der Untersalpetersäure treten. Bei der Destillation mit kaustischem Kalk oder Baryt zerlegt sich die Toluylsäure in Kohlensäure und Toluol.

Bei der Bildung der neuen Säure aus dem Cymol werden 4 Aeq. Kohlenstoff und 6 Aeq. Wasserstoff in der Form von Oxalsäure oder Kohlensäure und Wasser eliminirt. Bei verschiedenen Darstellungen wurden reichliche Quantitäten von Oxalsäure erhalten. Die Art und Weise, wie sich das Cymol oxydirt, hat viel Aehnlichkeit mit der Veränderung, welche das Anisöl unter dem Einflusse der Salpetersäure erleidet. Dieses Oel, welches hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Cymol nahe steht, verwandelt sich in Anisinsäure, die sich von der Toluylsäure nur durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet.

Die Zusammensetzung des Anisöls oder Esdragonöls ist :

$$C_{20}\ H_{12}\ O_2,$$

es kann daher als Cymol betrachtet werden, welches 2 Aeq. Wasserstoff verloren und 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen hat. Diese beiden Körper liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure :

Anisinsäure $HO, C_{16} H_7 O_5$
und Toluylsäure $HO, C_{16} H_7 O_3$.

Verbindungen der Toluylsäure.

Die grofse Schwierigkeit, die Toluylsäure in hinreichender Menge rein zu erhalten, hat mich verhindert, die Salze dieser Säure so vollständig zu untersuchen, als ich sonst gewünscht hätte. Die Analysen der folgenden Salze genügen aber, die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Säure festzustellen.

Toluylsaurer Baryt. — Die Darstellung dieses Salzes ist schon erwähnt worden. Ich konnte es nicht in wohlausgebildeten Krystallen erhalten.

0,7955 Grm. gaben 0,453 Grm. schwefelsauren Baryt = 37,37 pC. Baryt, welches hinreichend nahe mit der Formel :

$BaO, C_{16} H_7 O_3$

übereinstimmt, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. wasserfreie Säure	127	62,66	»
1 „ Baryt	76	37,44	37,37.
1 „ toluylsaurer Baryt	203	100,00.	

Toluylsaures Silberoxyd. — Dieses Salz wird erhalten durch Vermischen einer neutralen Auflösung von toluylsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Es fällt als ein weifser käsiger Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann; aus heifsem Wasser krystallisirt es in kleinen Nadeln. Das zu folgenden Analysen verwendete Salz war zweimal umkrystallisirt worden.

I. 0,3785 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,544 Grm. Kohlensäure und 0,1045 Grm. Wasser.

II. 0,334 Grm. gaben beim Verbrennen 0,1485 Grm. Silber.

III. 0,1725 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,0767 Grm. Silber.

IV. 0,1705 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,0757 Grm. Silber.

Die Zahlen entsprechen folgenden Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	39,198	»	»	»
Wasserstoff	3,03	»	»	»
Silber	»	44,46	44,46	44,4

und leiten zu der Formel :

$$AgO, C_{16} H_7 O_3,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	39,51	39,198
7 »	Wasserstoff	7	2,88	3,03
4 »	Sauerstoff	32	13,17	»
1 »	Silber	108	44,44	44,44
		243	100,00.	

Toluylsaures Kupferoxyd. — Diese Verbindung fällt als ein hellblauer Niederschlag, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit einer neutralen Lösung von toluylsaurem Kali vermischt wird. Er gleicht sehr dem entsprechenden Salze der Benzoësäure. Das toluylsaure Kupferoxyd löst sich nur wenig in Wasser, leichter dagegen in Ammoniak, zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,3385 Grm. verbrannt, der Rückstand mit Salpetersäure behandelt und wieder erhitzt, gaben 0,0822 Grm. Kupferoxyd = 24,28 pC., welches mit der Formel :

$$CuO, C_{16} H_7 O_3$$

übereinstimmt, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. der wasserfreien Säure	127,0	76,19	»
1 » Kupferoxyd	39,7	23,81	24,28
1 » toluylsaures Kupferoxyd	166,7	100,00.	

Toluylsaures Aethyloxyd. — Ich erhielt diese Verbindung durch Einleitung eines Stromes trockener Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung der Säure in nahezu wasserfreiem Alkohol bis zur Sättigung. Als die Flüssigkeit der Destillation unterworfen und nachdem etwa zwei Drittheile übergegangen war, der Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt wurde, schlug sich ein schwerer schwarzer ölartiger Körper nieder. Derselbe ward zur Entfernung freier Toluylsäure mit Ammoniak digerirt, mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt und einer neuen Destillation unterworfen. Es ging eine beinah farblose Flüssigkeit über, welche jedoch beim Stehen eine kleine Quantität Krystalle absetzte, die als Nitrotoluylsäureäther erkannt wurden. Die Säure, welche zur Darstellung des Aethers gedient hatte, war nicht durch Umwandlung in das Barytsalz gereinigt worden. Bei einer Rectification des Aethers wurde nur die erste Hälfte aufgefangen, welche keine Krystalle mehr absetzte.

Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten : 0,223 Grm. gaben 0,596 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	72,9
Wasserstoff	7,52

und entsprechend der Formel :

$$C_4\ H_6\ O,\ C_{16}\ H_7\ O_3$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt.

			Theorie		Versuch
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	73,17	72,90
12	„	Wasserstoff	12	7,31	7,52
4	„	Sauerstoff	32	19,52	„
1	„	Toluylsäureäther	164	100,00.	

Der reine Toluylsäureäther stellt eine farblose aromatische Flüssigkeit von dem Zimmtsäure- oder Benzoësäureäther ähnlichen Geruche und etwas bitterem Geschmack dar. Er siedet von Platin aus bei 228° C., welche Temperatur vielleicht einige Grade zu hoch seyn mag, da die Bestimmung vor der Entfernung der letzten Spuren von Nitrotoluylsäureäther vorgenommen wurde. Immerhin ist diese Bestimmung eine neue Bestätigung von H. Kopp's Beobachtung, dafs die Zusammensetzungsdifferenz C_2 H_2 bei analogen Verbindungen einer Abweichung von 19° C. in den Siedepunkten entspricht. Der Benzoësäureäther C_4 H_5 O, C_{14} H_5 O_3 siedet nämlich bei 209° C. Leider war die Menge ganz reinen Aethers, welche mir blieb, zu gering, eine Wiederholung der Siedepunktbestimmung zu gestatten.

Die folgenden Salze habe ich nur qualitativ untersucht, indem mir die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Säure durch die angeführten Analysen hinlänglich festgestellt erschien.

Toluylsaures Kali wird durch genaue Neutralisation der Säure mit kaustischem Kali erhalten; es ist sehr löslich und krystallisirt nur mit Schwierigkeit in kleinen Nadeln.

Toluylsaures Natron ist noch löslicher als das vorhergehende Salz und konnte durchaus nicht krystallisirt erhalten werden.

Toluylsaures Ammoniak krystallisirt in kleinen Prismen.

Toluylsaure Kalkerde krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in langen glänzenden Nadeln.

Zersetzungsproducte der Toluylsäure.

Nitrotoluylsäure. — Ich habe bereits erwähnt, dafs rauchende Salpetersäure mit grofser Heftigkeit auf Cymol einwirkt und dafs nach mehrfach wiederholter Destillation eine krystallinische stickstoffhaltige Säure entsteht. Die Salpetersäure mufs von der höchsten Concentration seyn, da sich sonst ein anderer indifferenter krystallinischer Körper bildet, welcher sich nicht leicht in Nitrotoluylsäure verwandeln läfst. Die Destillation mufs so lange fortgesetzt werden, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln; beim Abkühlen der Retorte setzt sich in Menge eine krystallinische Masse ab und beim Vermischen mit Wasser wird ein reichlicher Niederschlag gefällt. Die ganze Masse wird nunmehr auf ein Filter geworfen, zur Entfernung der Salpetersäure mit kaltem Wasser gewaschen und mit Ammoniak digerirt, welches den gröfsten Theil derselben löst; eine nur kleine Menge öliger Materien sammelt sich in dem Filter. Das Ammoniaksalz wird alsdann durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure mit kaltem Wasser gewaschen, worin sie nur wenig löslich ist. Nach dem Trockenen löst man die Säure in heifsem Alkohol, erhitzt die Lösung mit Thierkohle zum Sieden und überläfst die filtrirte Lösung freiwilliger Verdampfung. Es schiefsen prachtvolle rhombische Prismen von blafsgelber Farbe an.

Zusammensetzung der Nitrotoluylsäure.

Die gelben Krystalle gaben bei der Verbrennung folgende Resultate :

I. 0,330 Grm. gaben 0,640 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Grm. Wasser.

II. 0,382 Grm. gaben 0,7396 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser.

III. 0,4145 Grm. gaben 0,806 Grm. Kohlensäure und 0,152 Grm. Wasser.

IV. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas in einer Kohlensäureatmosphäre bestimmt.

0,600 Grm. gaben 41,5 Cubiccent. feuchten Stickstoffs. Barometer 0m,7973. Thermometer 18,5° C.

Diese Resultate entsprechen folgenden Procenten :

	I.	II.	III	IV.
Kohlenstoff	52,89	52,80	53,03	»
Wasserstoff	4,06	3,95	4,07	»
Stickstoff	»	»	»	7,96,

welche zu der Formel :

$$HO,\ C_{16}\left|\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right|O_3$$

führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Theorie		Mittel d. Versuche
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	53,03	52,90
7 »	Wasserstoff	7	3,86	4,00
1 »	Stickstoff	14	7,74	7,96
8 »	Sauerstoff	64	35,37	»
1 »	Nitrotoluylsäure	181	100,00.	

Die Analysen mehrerer Salze bestätigen auf eine befriedigende Weise die angegebene Formel.

Nitrotoluylsaure Baryterde. — Ich bereitete dieses Salz durch Vermischen einer neutralen Lösung von nitrotoluylsaurem Ammoniak mit Chlorbarium. Es bildete sich ein weifser käsiger Niederschlag, welcher sich reichlich im siedendem Wasser löst und beim Abkühlen in schönen sternförmig vereinten Krystallen anschiefst, welche beim Trocknen Glanz annehmen. Nach zwei oder drei Krystallisationen ist das Salz rein.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,738 Grm. gaben bei Verbrennung 0,290 Grm. kohlen-

sauren Baryt = 0,2252 Grm. = 30,54 pC. Baryt; entsprechend der Formel:

$$BaO, C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	Theorie		Versuch
1 Aeq. der wasserfreien Säure	172,00	69,24	»
1 » Baryt	76,66	30,82	30,54
1 » Nitrotoluylsaurer Baryt	248,66	100,00.	

Nitrotoluylsaures Silberoxyd. — Aus einer Auflösung von neutralem nitrotoluylsaurem Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd ein käsiger Niederschlag gefällt, der dem Chlorsilber sehr ähnlich sieht. Dieser Niederschlag löst sich reichlich in siedendem Wasser (allzulanges Sieden mufs vermieden werden da sich das Salz schwärzt), aus welchem sich beim Erkalten federartige Krystalle absetzen, welche nur wenig in Alkohol löslich sind. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,3505 Grm. gaben 0,424 Grm. Kohlensäure und 0,070 Grm. Wasser.

II. 0,3385 Grm. gaben bei Verbrennung 0,127 Grm. Silber.

III. 0,230 Grm. gaben bei Verbrennung 0,086 Grm. Silber.

In Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	33,0	»	»
Wasserstoff	2,12	»	»
Silber	»	37,52	37,38.

Diese führen zu der Formel:

$$AgO, C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3$$

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	33,33	33,00
6 »	Wasserstoff	6	2,08	2,12
1 »	Stickstoff	14	4,86	»
8 »	Sauerstoff	64	22,22	»
1 »	Silber	108	37,51	37,45
1 »	Nitrotoluylsaures Silberoxyd	288	100,00.	

Ich habe bereits im Vorhergehenden erwähnt, dafs ich eine kleine Menge Camphogen durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Camphor dargestellt hatte. Um einen neuen Beleg für die Identität dieses Körpers mit dem Cymol zu erhalten, liefs ich rauchende Salpetersäure darauf einwirken und verwandelte die erhaltene Säure in Silbersalz. Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Zahlen :

I. 0,396 Grm. gaben 0,486 Grm. Kohlensäure und 0,85 Grm. Wasser.

II. 0,372 Grm. gaben 0,139 Grm. Silber.

III. 0,2935 Grm. gaben 0,110 Grm. Silber.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	33,46	»	»
Wasserstoff	2,38	»	»
Silber	»	37,36	37,47.

Wenn man diese Zahlen mit den vorstehenden vergleicht, so ergiebt sich auf den ersten Blick die Identität der beiden Säuren und als eine weitere Schlufsfolgerung ein neuer Beleg für die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe. Bei der Behandlung der rohen, durch die Salpetersäure gebildeten Säure mit Ammoniak wurde überdiefs dieselbe ölige Substanz beobachtet, welche sich von der unreinen Nitrotoluylsäure durch gleiche Behandlung trennte.

Nitrotoluylsaure Kalkerde. — Ich erhielt das Salz durch wechselseitige Zersetzung von nitrotoluylsaurem Ammoniak und Chlorcalcium. Es schlägt sich als eine weifse Krystallmasse nieder, welche in Wasser löslicher ist als das correspondirende Barytsalz und krystallisirt aus der wässerigen Lösung als ein Haufwerk von schiefen rhombischen Säulen. Nach zwei oder drei Krystallisationen war es vollkommen rein.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,6965 Grm. gaben bei Verbrennung, Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und nochmaliger gelinder Erhitzung 0,1775

Grm. kohlensauren Kalk = 0,994 Kalk = 14,27 pC., welche genau mit der Formel:

$$CaO,\ C_{16}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix}O_3$$

übereinstimmen.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. wasserfreier Säure	172,00	„	„
1 „ Kalk	28,50	14,21	14,27
1 „ Nitrotoluylsaur. Kalk	200,50.		

Nitrotoluylsaures Aethyloxyd. — Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit trockener Chlorwasserstoffsäure gesättigt und der Destillation unterworfen, bis das übergehende Gemisch von Alkohol und Chloräthyl beim Vermischen mit Wasser eine milchige Trübung zeigte. In der Retorte blieb ein schweres gelbes Oel, welches beim Uebergiefsen in ein Becherglas zu einer Krystallmasse erstarrt. Zur Entfernung nicht ätherificirter Säure wurden die Krystalle mit kohlensaurem Kali behandelt, mit Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Durch Auflösen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lichtgelbe Krystalle von sehr angenehmem Geruch erhalten. Die zur Analyse bestimmten Krystalle wurden einige Zeit im Wasserbade getrocknet, wo sie zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen, welche beim Abkühlen nur sehr langsam wieder zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte.

Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten:

0,362 Grm. gaben 0,160 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff	57,26
Wasserstoff	5,37

und entsprechend der Formel:

$$C_4 H_5 O, C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$$

wie aus folgender Vergleichung hervorgeht.

			Theoretische Zahlen		gefunden
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	57,42	57,26
11	»	Wasserstoff	11	5,26	5,37
1	»	Stickstoff	14	6,69	»
8	»	Sauerstoff	64	30,63	»
1	»	Nitrotoluyläther	209	100,00.	

Ich versuchte durch Behandlung des Aethers mit einer alkoholischen Ammoniaklösung ein Nitrotoluylamid darzustellen, um es mit dem von Hrn. Field *) neuerlichst erhaltenen Nitrobenzamid zu vergleichen. Bis jetzt habe ich indessen diesen Körper noch nicht erhalten.

Nitrotoluylsaures Methyloxyd. — Zur Bereitung dieser Verbindung wurde eine Auflösung von Nitrotoluylsäure in Methyloxydhydrat derselben Behandlung unterworfen, welche für die Darstellung des Aethers angegeben wurde. Bei der Destillation blieb in der Retorte eine grofse Menge eines schwarzen Oeles, welches offenbar die Methylverbindung war, verunreinigt mit Zersetzungsproducten des Holzgeistes. Dieses Oel wurde mit Wasser gewaschen und erstarrte nach einigen Stunden. Ein Versuch, den Aether durch Destillation mit Wasser zu reinigen, scheiterte an dem hohen Siedepunkt der Verbindung. Die Masse, welche noch immer mit schwarzen schmierigen Producten verunreinigt war und einen weinartigen, aber unangenehmen Geruch hatte, wurde daher in starker Salpetersäure gelöst und die Lösung einige Minuten im Sieden erhalten. Beim Vermischen mit Wasser schieden sich alsbald klare gelbe Oeltropfen aus, welche zur Entfernung möglicher Weise freigewordener Säure mit Ammoniak gewaschen wurden. Die so gereinigte

*) Diese Annal. Bd. LXIII.

Methylverbindung erstarrte nunmehr bald zu einer Krystallmasse, welche aus Aether umkrystallisirt und im Wasserbade getrocknet, als rein angesehen wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,376 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,756 Grm. Kohlensäure und 0,164 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff	54,84
Wasserstoff	4,83

und entsprechend der Formel:

$$C_2\ H_3\ O,\ C_{16}\ \left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}\ O_3.$$

		Theorie		Versuch
18	Aeq. Kohlenstoff	108	55,38	54,84
9	„ Wasserstoff	9	4,61	4,83
1	„ Stickstoff	14	7,18	„
8	„ Sauerstoff	64	32,83	„
1	„ Nitrotoluyls. Methyloxyd	195	100,00.	

Das Wasser, welches bei der Destillation dieses Aethers mit übergegangen, setzte nach einigen Tagen prachtvolle, sternförmig vereinigte Nadeln ab. Die obige Verbindung ist also im Zustande absoluter Reinheit farblos. Die Aethyl- und Methylverbindungen der Nitrotoluylsäure gleichen sich in hohem Grade, der Geruch der letzteren ist indessen weniger angenehm, als der der Aethylverbindung. Beide werden durch Kali zerlegt in Nitrotoluylsäure und in Alkohol und Methyloxydhydrat.

Die folgenden Salze wurden nur qualitativ untersucht.

Nitrotoluylsaures Kali ist sehr löslich und krystallisirt nur mit Schwierigkeit in kleinen Nadeln.

Nitrotoluylsaures Natron konnte wie das entsprechende Salz der Toluylsäure nicht krystallisirt erhalten werden.

Nitrotoluylsaures Ammoniak krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln. Dieses Salz zerlegt sich ausserordentlich

leicht; schon beim Kochen mit Thierkohle verliert es seinen ganzen Ammoniakgehalt. Ich werde versuchen, ob sich das Nitrotoluylamid, dessen Darstellung mittelst des Aethers nicht gelang, nicht aus diesem Salze erhalten läfst.

Nitrotoluylsaure Strontianerde. — Dieses Salz, welches von dem entsprechenden Barytsalz nicht zu unterscheiden ist, wurde durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorstrontium erhalten. Es ist etwas löslicher in siedendem Wasser, als das Barytsalz und schiefst in gröfseren Krystallen an.

Nitrotoluylsaures Kupferoxyd. — Beim Vermischen einer vollkommen neutralen Lösung von nitrotoluylsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd wurde ein basisches Salz erhalten.

Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Nitrotoluylsäure.

Bei wiederholtem Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Salpetersäure, geht dieser Körper, wie bekannt, sehr langsam in Dinitrobenzol über. Diese Umwandlung erfolgt, wie Muspratt und Hofmann*) gezeigt haben, augenblicklich, wenn man Benzol oder Nitrobenzol in eine Mischung gleicher Volume rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eingiefst. Diese Methode ist neuerdings mit grofsem Erfolge von Cahours angewendet worden, welcher auf diesem Wege die Trinitranisinsäure:

$$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_5\\(3NO_4)\end{matrix}\right\}O_6,$$

die Dinitrocuminsäure:

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2(NO_4)\end{matrix}\right\}O_4$$

und die Dinitrobenzoësäure:

*) Diese Annal. Bd. LVII S 214.

$$C_{14} \left| \begin{matrix} H_4 \\ 2(NO_4) \end{matrix} \right| O_4$$

erhielt.

Es schien mir von Interesse, die Nitrotoluylsäure ähnlicher Behandlung zu unterwerfen, allein selbst nach mehrtägiger Digestion war die Umwandlung nicht vor sich gegangen. Die mit Wasser gefällte Säure wurde auf dem gewöhnlichen Wege gereinigt und lieferte die unter III bei der Analyse der Nitrotoluylsäure angeführten Zahlen.

Destillation der Toluylsäure mit Aetzbaryt.

Toluol. — Obgleich die vorstehenden Analysen der Toluylsäure und Nitrotoluylsäure die Zusammensetzung dieser Verbindungen genügend feststellen, so schien nichts desto weniger noch ein weiterer Beweis wünschenswerth, dafs diese Säuren in der Toluylreihe wirklich die Stelle einnehmen, welche Benzoësäure und Nitrobenzoësäure in der entsprechenden Benzoylreihe behaupten, dafs die analysirten Säuren in der That die wahre Toluylsäure und Nitrotoluylsäure darstellen und nicht isomere Körper von gleicher Zusammensetzung. Zu dem Ende versuchte ich die Umwandlung der Toluylsäure in Toluol unter denselben Umständen, unter welchen die Benzoësäure in Benzol übergeht.

Die ganze Säureausbeute von 4 Unzen Cymol wurde zu diesem Versuche verwendet. Ich destillirte dieselbe mit einem grofsen Ueberschufs von Aetzbaryt, welcher mir bessere Resultate lieferte, als kaustischer Kalk. Es ging eine vollkommen farblose Flüssigkeit über, welche nochmals über Aetzbaryt rectificirt, alle Eigenschaften des Toluols besafs. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff begann unter einem Druck von $0{,}^{m}763$ bei 109° C. vom Platindraht aus zu sieden. Der Siedepunkt stieg allmählig bis auf 110,5° C.

Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,2410 Grm. gaben 0,809 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff 91,50
Wasserstoff 9,03,

welche genau mit der Formel :

$C_{14} H_8$

übereinstimmen, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

		Theorie		Versuch
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	91,3	91,50
8 „	Wasserstoff	8	8,7	9,03
1 „	Toluol	92	100,0	100,53.

Die Bildung des Toluols ist der des Benzols vollkommen analog.

$$C_{16} H_8 O_4 + 2 BaO = \underbrace{C_{14} H_8}_{\text{Toluol.}} + 2 (BaO, CO_2).$$

Eine andere Quantität Toluol wurde durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Nitrotoluol verwandelt. Die alkoholische Lösung dieses Körpers mehrmals mit Ammoniak und Schwefelwasserstoffsäure gesättigt und destillirt, lieferte nach Entfernung des Ueberschusses von Schwefel mittelst Chlorwasserstoffsäure eine klare Lösung, welche nach dem Abdampfen mit Kali der Destillation unterworfen wurde. Es gingen Ammoniak und Wasser über, welchen gelbe Oeltropfen folgten, welche offenbar Toluidin waren, obwohl noch nicht vollkommen rein, da sie nicht zu Krystallen erstarrten. Um die reine Base zu erhalten, wurde ein oxalsaures Salz bereitet, umkrystallisirt und durch Kali wiederum zersetzt. Es schieden sich jetzt farblose Oeltropfen aus, welche in Aether aufgenommen wurden, der beim Verdampfen reine Toluidinkrystalle zurückliefs.

Um jeden Zweifel zu entfernen, wurde das schöne orangegelbe Platindoppelsalz dargestellt. Bei dessen Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,930 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,292 Grm. Platin = 31,398 pC.

Diese Platinbestimmung stimmt mit der Formel des Toluidinplatinsalzes überein:

$$H\,Cl,\ C_{14}\ H_9\ N,\ Pt\ Cl_2.$$

		Theorie		Versuch
14 Aeq.	Kohlenstoff	84,00	„	„
10 „	Wasserstoff	10,00	„	„
1 „	Stickstoff	14,00	„	„
3 „	Chlor	106,50	„	„
1 „	Platin	98,68	31,6	31,398
1 „	Toluidinplatinchlorid	313,18.		

Durch die Darstellung der Toluyl- und Nitrotoluylsäure sind zwei fühlbare Lücken in der Toluylreihe ausgefüllt worden; aber auch die Säurereihe, auf welche ich im Beginne dieser Abhandlung hinwies, hat dadurch eine Vervollständigung gewonnen.

In der angehefteten Tafel habe ich die hauptsächlichsten Glieder der verschiedenen Gruppen zusammengestellt; man übersieht die zahlreichen Lücken, welche noch auszufüllen sind.

Die Tabelle zeigt, dafs noch sehr viele Körper aufzufinden sind. Von der Reihe, mit welcher dieselbe beginnt, ist in der That bis jetzt erst ein Glied, nämlich das von Zinin entdeckte, dem Anilin, Toluidin und Cumidin entsprechende Seminaphtalidin *) bekannt. Die zweite, die Benzoëreihe, ist die besser gekannte, sie ist durch Salicylsäure, Nitrosalicylsäure und Anilin auf's engste mit der Indigoreihe verknüpft. In der Tabelle habe ich jedoch die Indigogruppe nicht mit angeführt, da

*) Erdmann's Journal Bd. XXXIII S. 29.

sie bis jetzt in keiner der anderen Reihen vertreten ist. Die dritte ist die Toluylreihe, welche durch die vorliegende Untersuchung einen neuen Zuwachs erhalten hat. Von der nächstfolgenden ist bis jetzt kein Glied bekannt. Dann kommt eine Reihe, deren Mittelpunkt die interessante Cuminsäure ist. Von der sechsten Reihe kennen wir bis nur das Cymol; in einer zweiten Abhandlung hoffe ich indessen bald diese Gruppe etwas weiter auszufüllen.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London ausgeführt. Ich kann sie nicht beschliefsen, ohne den lebhaftesten Ausdruck meiner Dankbarkeit gegen Hrn. Prof. Hofmann für seinen Rath und Beistand im Verlaufe dieser Arbeit sowohl, als für seinen werthvollen Unterricht in der Methode organisch chemischer Untersuchung überhaupt.

Ueber einige Oxydationsproducte des Cumols mittelst Salpetersäure;

von *F. A. Abel.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London am 21. Juni 1847.)

Aus den Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper hat sich hinsichtlich der Wirkungsweise dieser Säure *ein* Resultat sehr bestimmt herausgestellt. Wir wissen, dafs in den meisten Fällen der Kohlenstoff der organischen Materie unangetastet bleibt, dafs je nach dem Concentrationsgrade der Säure eine geringere oder gröfsere Anzahl von Wasserstoffäquivalenten verbrannt wird und dafs sich

der Ueberrest des organischen Körpers mit dem Ueberrest der Salpetersäure vereinigt. Es ersteht die zahllose Klasse neutraler Verbindungen, welche von einigen Chemikern für salpetrigsaure Verbindungen organischer Oxyde, von anderen für Substitutionsproducte der Untersalpetersäure gehalten werden. Gleichgültig, welcher von beiden Ansichten man huldigen mag, die Form der Einwirkung ist durch Hunderte von Versuchen festgestellt und die Analogie gestattet uns, bei einem neuen ähnlichen Versuche mit ziemlicher Sicherheit das Resultat im Voraus zu bestimmen.

Ganz anders verhält es sich, wenn sich die Oxydation nicht nur auf den Wasserstoff beschränkt, sondern sich auch auf den Kohlenstoff erstreckt. Die mannichfaltigen Versuche, welche über diesen Gegenstand vorliegen, gestatten bis jetzt keinen allgemeinen Schlufs; wir sind weit davon entfernt, uns im Voraus ein Urtheil über die Natur der gebildeten Producte bilden zu können. Diefs wird einleuchtend, wenn wir die Einwirkung der Salpetersäure auf eine Reihe von Körpern betrachten, welche sich theilweise durch ihre Entstehungsweise, theilweise durch ihr allgemeines chemisches Verhalten nahe stehen. Das Benzol, das Toluol, das Cinnamol (Styrol), das Cumol, das Naphtalol, das Cymol, werden durch Salpetersäure lebhaft angegriffen, es entstehen die entsprechenden Substitutionsproducte:

Benzol	$C_{12} H_6$	Nitrobenzol	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$	Dinitrobenzol	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} 2 \\ H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$
Toluol	$C_{14} H_8$	Nitrotoluol	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$	Dinitrotoluol	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} 2 \\ H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$
Cinnamol	$C_{18} H_8$	Nitrocinnamol	$C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$		
Cumol	$C_{18} H_{12}$	Nitrocumol	$C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ NO_4 \end{matrix} \right.$	Dinitrocumol	$C_{18} \left\{ \begin{matrix} 2 \\ H_{10} \\ NO_4 \end{matrix} \right.$
Naphtalol	$C_{20} H_8$	Nitronaphtalol	$C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$	Dinitronaphtalol	$C_{20} \left\{ \begin{matrix} 2 \\ H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$
Cymol	$C_{20} H_{14}$	Nitrocymol *)	$C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_{13} \\ NO_4 \end{matrix} \right.$		

*) Dieser Körper wird gegenwärtig von Hrn. Noad studirt.

A. W. H.

In den zwei Reihen abgeleiteter Verbindungen findet sich dieselbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten wie die, welche die Kohlenwasserstoffe enthalten. In dem ersteren dieser Körper gelingt es jedoch, durch fortgesetzte Einwirkung der Säure oder durch Erhitzung besonderer Bedingungen, einen Theil des Kohlenstoffs zu oxydiren; es entstehen Körper mit sauren Eigenschaften, welche eine geringere Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, als die Kohlenwasserstoffe, aus welchen sie entstanden. Die Zusammensetzung dieser Säuren steht aber keineswegs in einem so constanten Verhältnisse zu den Kohlenwasserstoffen, wie wir dies in den angeführten Substitutionsproducten beobachten.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalol entsteht die von Laurent und Marignac*) entdeckte Naphtalinsäure, deren Zusammensetzung durch die Formel:

$$2\,HO,\ C_{16}\ H_6\ O_6$$

ausgedrückt wird. Das Naphtalol verliert also 4 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff, während sich 8 Aeq. Sauerstoff zu dem Reste hinzuaddiren.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Cinnamol (Styrol) ist von Blyth und Hofmann**) untersucht worden. Es stellte sich heraus, dafs Cinnamol auf diese Weise in Benzoësäure:

$$HO,\ C_{14}\ H_5\ O_3$$

übergeführt werden kann. Das Cinnamol verliert hierbei 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff, während 4 Aeq. Sauerstoff aus der Salpetersäure aufgenommen werden.

Die Producte, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol entstehen, sind von Deville***) studirt worden.

---

*) Diese Annal. Bd. XLI S. 98 und Bd. XLII S. 215.

**) Diese Annal. Bd LIII S. 289.

***) Annal. de chim. et de phys. 3. sér. T. III. p. 168.

Er fand, dafs sich die beiden obenerwähnten Substitutionsproducte mit Leichtigkeit erzeugen. Durch längere Behandlung mit Oxydationsmitteln, glaubt Deville das Toluol in Benzoësäure verwandelt zu haben, jedoch ist er selbst zweifelhaft in Beziehung auf das Resultat dieses Versuches, da ihm diese Umwandlung nicht immer gelang und seine Darstellungsweise des Toluols die Möglichkeit einer Beimengung von Benzoëäther nicht ausschlofs. Läfst sich wirklich Benzoësäure aus Toluol darstellen, so sieht man, dafs in diesem Falle eine Säure entsteht, ohne dafs sich die Zahl der Kohlenstoffäquivalenten vermindert.

In einer der Gesellschaft kürzlich vorgelegten Abhandlung hat Hr. Noad*) gezeigt, dafs das Cymol sich durch andauernde Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in Toluylsäure verwandelt. In dieser Metamorphose werden 4 Aeq. Kohlenstoff und 6 Aeq. Wasserstoff aus dem Cymol eliminirt.

Aus den angeführten Beispielen sieht man, dafs wir über die Natur der eigentlichen Oxydationsproducte eines Kohlenwasserstoffs im Voraus nichts bestimmen können. Die Wirkungsweise der Salpetersäure und der Oxydationsmittel überhaupt, steht offenbar im engsten Zusammenhange mit der Frage über die innere Constitution eines Körpers. Gestützt auf die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Naphtalol, hat Marignac in der That eine Vorstellung über die Constitution dieses Körpers begründet; er betrachtet das Naphtalol als eine innige Verbindung zweier Kohlenwasserstoffe : $C_{16} H_4$ und $C_4 H_4$, wovon der erste bei der Oxydation in Naphtalinsäure : $C_{16} H_4 O_6$ übergeht, während der andere unter dem Einflusse des Sauerstoffs in Wasser und Oxalsäure oder Kohlensäure zerfällt. Diese Ansicht erklärt in der That eine Menge Reactionen des Naphtalols in höchst befriedigender Weise. Es ist möglich, dafs sich eine ähnliche Betrachtungsweise auf die anderen Kohlenwasser-

*) Diese Annal. Bd. LXIII S. 281.

stoffe mag ausdehnen lassen, welche in ähnlicher Weise über das Verhalten derselben gegen Oxydationsmittel Aufschlufs gäbe, jedenfalls aber bedarf es noch einer grofsen Menge von Untersuchungen, ehe wir zu einem allgemeinen Resultate gelangen können.

Die folgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann in dessen Laboratorium angestellt habe, mögen als einen Beitrag in dieser Hinsicht betrachtet werden.

Es ist bekannt, dafs das Cumol, wenn es mit starker Salpetersäure behandelt wird, die gewöhnlichen Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe liefert. Gerhardt und Cahours*) haben ferner beobachtet, dafs sich durch längere Einwirkung von verdünnter Salpetersäure eine krystallinische Säure erzeugt. Diese Säure ist indessen bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Nach den vorliegenden Versuchen über Toluol, Cinnamol und Cymol mufste diese Säure, je nachdem sich das Cumol einem der angeführten Kohlenwasserstoffe analog verhielt, eine andere seyn. Blieb die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente gleich wie im Toluol, so konnte die bis jetzt unbekannte Säure : $HO, C_{18} H_8 O_8$ (von Toluylsäure und Cuminsäure nur durch den Mehr- oder Mindergehalt von $C_2 H_2$ verschieden) entstehen. Wurden 2 Aeq. Kohlenstoff climinirt, wie im Cinnamol, so mufste die Bildung von Toluylsäure erwartet werden; endlich, verhielt sich das Cumol dem Cymol analog, d. h. verlor es 4 Aeq. Kohlenstoff, so mufste die entstehende Säure Benzoësäure seyn.

Zur Darstellung des Cumols verfuhr ich wie die Entdecker desselben, Gerhardt und Cahours, angegeben haben. Reine Cuminsäure wurde mit 4 Theilen Aetzkalk in kupferner Retorte in einem tiefen Sandbade destillirt, dessen Temperatur nach und nach bis zur Rothglühhitze gesteigert wurde. Das Destillat war farblos, hatte aber einen widerwärtigen empyreumatischen

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII S. 67.

Geruch, den es auch nicht verlor, als es zur Entfernung möglicherweise mit übergegangener Cuminsäure über Kalihydrat rectificirt wurde. Ich fand später, dafs dieser Geruch auf der Stelle verschwindet und dem angenehmen Aroma des Cumols Platz macht, wenn man das Oel mit einer concentrirten Auflösung von Chromsäure destillirt, welche das Cumol selbst nicht verändert. Es dürfte diefs vielleicht eine Methode seyn, die in vielen Fällen, wo der eigenthümliche Geruch eines Kohlenwasserstoffs durch Beimischung einer kleinen Menge fremder Substanzen versteckt ist, nützlich seyn könnte.

Der über Chlorcalcium getrocknete Körper hatte genau die Eigenschaften, welche von Gerhardt und Cahours angegeben wurden. Der Siedpunkt wurde von Gerhardt und Cahours zu 144° beobachtet; eine spätere Beobachtung von Gerhardt hat 153° ergeben.* Das Cumol, welches ich dargestellt habe, siedete schon bei 148°. Es gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2029 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6725 Grm. Kohlensäure und 0,1804 Grm. Wasser; entsprechend:

Kohlenstoff	90,34 pC.
Wasserstoff	9,88 »

welche nahezu mit der Zusammensetzung des Cumols übereinstimmen;

		Theorie		Versuch
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	90,0	90,34
12 »	Wasserstoff	12	10,0	9,88
		120	100,0.	

Wenn man Cumol mit concentrirter Salpetersäure kocht, so verwandelt es sich schnell in ein schweres Oel, welches der dem Nitrobenzol analoge Körper ist. Setzt man das Kochen fort, so verschwindet dieses Oel wieder, und nach und nach

verwandelt sich alles Oel in eine gelbliche Krystallmasse, welche bis auf einen kleinen festen Rückstand (Dinitrocumol) in Ammoniak löslich ist. Die Ammoniaklösung giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen weifsen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich aber in heifsem Wasser ziemlich leicht auflöst und daraus beim Erkalten krystallisirt. Die Krystalle sind in der Regel noch etwas gefärbt, lassen sich aber durch Umkrystallisiren mit Thierkohle schnell reinigen.

Mehrere Verbrennungen der bei 100° getrockneten Substanz zeigten mir, dafs ich mit einem gemischten Präparate zu thun hatte. Ich destillirte daher eine neue Quantität Cumol mit rauchender Salpetersäure mehrere Tage lang und erhielt eine, der vorigen ähnliche, krystallinische Substanz, welche bei der Verbrennung folgende Resultate lieferte:

0,2628 Grm. Substanz gaben 0,4890 Grm. Kohlensäure und 0,0743 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff	50,73
Wasserstoff	3,18.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure:

$$HO;\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3,$$

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

		Theorie		Versuch
14	Aeq. Kohlenstoff	84	50,3	50,73
5	» Wasserstoff	5	3,0	3,18
1	» Stickstoff	14	8,38	»
8	» Sauerstoff	64	38,32	»
		167	100,00.	

Durch Fällung des Ammoniaksalzes der Säure mittelst salpetersaurem Silberoxyd, entstand ein weifser Niederschlag, welcher sich in heifsem Wasser löste und beim Erkalten herauskrystallisirte. Ich hatte nicht genug Substanz, um mein Salz umzukrystallisiren, es konnte daher nur durch Waschen gereinigt werden.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,1657 Grm. Substanz hinterliefsen beim Verbrennen 0,0650 Grm. oder 39,24 pC. Silber, was mit der Zusammensetzung des nitrobenzoësauren Silberoxyds nahe genug übereinstimmt:

	Theorie		Versuch
Wasserfreie Säure	158	57,67	»
Silberoxyd	116	42,33	42,14
	274	100,00.	

Um ganz sicher zu seyn, wurde der kleine Ueberrest von Silbersalz der Destillation unterworfen. Es sublimirte ein Theil der Säure, welcher mit Tropfen eines aromatischen Oeles getränkt war. Nach der von Dr. Hofmann angegebenen Methode können die kleinsten Mengen Nitrobenzol mit Sicherheit erkannt werden. Das rohe Destillationsproduct wurde daher in einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure aufgelöst und durch einen Zinkstab reducirt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung wurde die Flüssigkeit mit Kali gesättigt und mit Aether geschüttelt. Ein Tropfen der Aetherlösung gab nach dem Verdampfen mit Chlorkalk sogleich die violette Färbung, welche das Anilin charakterisirt.

Diese Versuche reichen hin die Nitrobenzoësäure zu identificiren, und es war mehr als wahrscheinlich, dafs der zu hohe Kohlenstoffgehalt meiner ersten Analysen von einer Beimengung von Benzoësäure herrühren mufste.

Ich destillirte daher eine neue Quantität von Cumol mit Salpetersäure, indem ich, eingedenk der Schwierigkeiten, mit welchen Hr. Noad bei der Darstellung der Toluylsäure zu kämpfen hatte, eine so verdünnte Säure anwandte, dafs sich beim Sieden der Mischung niemals rothe Dämpfe entwickelten. Nach vier- bis fünftägiger Destillation hatte sich das Cumol in eine weifse krystallinische Masse verwandelt, welche von der Mutterlauge abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Eigenschaften dieser Säure unterschieden sie sogleich von der Nitrobenzoësäure; sie war viel löslicher in kaltem und heifsem Wasser und liefs sich ohne Schwierigkeit als Benzoësäure erkennen. Da ich nicht genug Krystalle zu einer Verbrennung erhalten hatte, so verwandelte ich die Säure in ein Ammoniaksalz und fällte die Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd. Es bildete sich ein weifser käsiger Niederschlag, welcher, viel leichter löslich in heifsem Wasser, als die entsprechende nitrobenzoësaure Silberverbindung, beim Erkalten in schönen Krystallen sich absetzte, die alle Eigenschaften des benzoësauren Silberoxyds besafsen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,1837 Grm. Substanz gaben 0,1138 Grm. Chlorsilber; entsprechend 0,0857 Grm. oder 46,65 pC. Silber.

II. 0,1658 Grm. Substanz hinterliefsen beim Verbrennen 0,0780 Grm. oder 47,04 pC. Silber.

Der Formel :

$$AgO, C_{14} H_5 O_3$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch	
Wasserfreie Säure	113	49,35	»	»
Silberoxyd	116	50,65	50,08	50,50.

Die Annäherung ist hinreichend, wenn man bedenkt, wie gering die Menge des zum Versuche verwendeten Silbersalzes war.

Aus den oben angeführten Versuchen ergiebt sich, dafs sich das Cumol durch anhaltendes Sieden mit Salpetersäure in Benzoësäure und Nitrobenzoësäure verwandelt. Die Oxydation des Cumols ist also der des Cymols analog.

$$\underbrace{C_{20}\ H_{14}}_{\text{Cymol.}} + 18\ O = \underbrace{HO,\ C_{16}\ H_7\ O_3}_{\text{Toluylsäure.}} + 4\ CO_2 + 6\ HO.$$

$$\underbrace{C_{18}\ H_{12}}_{\text{Cumol.}} + 18\ O = \underbrace{HO,\ C_{14}\ H_5\ O_3}_{\text{Benzoësäure.}} + 4\ CO_2 + 6\ HO.$$

Das Verhalten des Cumols bei fortgesetzter Behandlung mit verdünnter Salpetersäure veranlafste mich, das dem Cumol so nahe stehende Benzol einer ähnlichen Einwirkung zu unterwerfen. Allein selbst bei wochenlang fortgesetzter Destillation war ich nicht im Stande, eine Säure aus dem Benzol zu erhalten; selbst bei Anwendung höchst verdünnter Säure ging das Benzol allmälig in Nitrobenzol über. Benzol sowohl, als Nitrobenzol wurden durch reine Chromsäure, oder durch das Oxydationsgemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht angegriffen. Ebensowenig befriedigende Resultate wurden erhalten, als eine Auflösung von Benzolunterschwefelsäure mit Chromsäure oder Manganhyperoxyd zum Sieden erhitzt wurde.

Analyse der Thermalquelle von Bath (Kingsbath);

von *Georg Merck* und *Robert Galloway.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London.)

Das Wasser dieser berühmten Quelle, welche bereits den Römern bekannt war, ist schon mehrfach von verschiedenen Chemikern analysirt worden. Richard Phillips*), Scudamore**), Walker***) und neuerlichst Noad†), haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt. Die Angaben dieser Chemiker, in Beziehung auf die Quantität der fixen Bestandtheile, sind nahe übereinstimmend; allein hinsichtlich der Zusammensetzung des festen Rückstandes finden grofse Abweichungen Statt, wie man aus einer, am Schlusse der Abhandlung beigefügten Tabelle ersehen kann.

Abgesehen von wesentlichen Verschiedenheiten in der quantitativen Zusammensetzung, stellen sich hier auch Abweichungen in Beziehung auf die Gegenwart oder Abwesenheit des einen oder anderen Bestandtheils heraus. Von den genannten Analytikern führt nur Walker die Anwesenheit von *Kali* an. Derselbe bestätigte auch Scudamore's Angabe über die Anwesenheit der *Bittererde*, welche in früheren Analysen übersehen worden war. Keiner aufser Walker fand *Thonerde*. *Jod* ist in keiner der angeführten Analysen angegeben, obwohl von

---

*) An Analysis of the Bathwater by Richard Phillips. London 1806.

**) A chemical and medical report of the properties of the mineral waters of Buxton, Matlock etc. by Ch. Scudamore, M.D. 1820.

***) Quarterly Journal of Science, Literature and Arts. Vol. XXVII 1829 p. 78

†) Pharmaceutical Journal, Vol. III. 526.

Mehreren, z. B. von Cuff*), die Gegenwart dieses Bestandtheiles behauptet worden ist.

Diese Abweichungen machten eine neue Analyse des Mineralwassers von Bath wünschenswerth. Dieselbe wurde auf Veranlassung und unter gütiger Leitung des Hrn. Prof. Hofmann in dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London ausgeführt.

Um das Wasser unverfälscht zu erhalten, namentlich aber um eine genaue Bestimmung der in der Quelle enthaltenen freien Kohlensäure ausführen zu können, haben wir es selbst gefüllt.

Das Wasser, dessen Analyse wir im Folgenden mittheilen wollen, wurde aus der Hauptquelle geschöpft, welche das Kingsbath und Queensbath versorgt, die unstreitig die wichtigsten unter den verschiedenen Bädern sind, welche die Stadt Bath besitzt. Von den beiden anderen Quellen versieht die eine das Hotbath und die andere das Crofsbath, welche in der Nähe liegen.

Die Quelle des Kingsbaths befindet sich in einem aus Quadern aufgeführten länglichen Viereck von 20 Meter Länge und 12 Meter Breite, in welchem das Wasser etwas über 1 Meter hoch steht. Auf dem Boden dieses Reservoirs quillt das Wasser aus zwölf gröfseren und etwa der doppelten Anzahl kleineren Löchern. Die Hauptmasse entsprudelt aber einer mit Steinen gefafsten runden Oeffnung von etwa $^1/_2$ Meter Durchmesser, welche sich in der Mitte des Reservoirs befindet. Das Wasser strömt aus dieser Oeffnung mit nur geringem Drucke, aber in so reichlicher Quantität hervor, dafs die beiden Reservoirs, das

*) Memoir on the occurrence of iodine and bromine in certain mineral waters of South-Britain. By Charles Daubeny. Transactions of the R. Soc. of London. 1830. II. 223.

Kingsbath und das Queensbath, sich in etwa neun Stunden vollkommen füllen. Die Menge des in der Minute ausfliefsenden Wassers beträgt nach einer Angabe von Daubeny 572,04 Liter.

Das Wasser, wie es aus der Quelle kommt, besitzt eine Temperatur von 46° C. bei einer Lufttemperatur von 20° C. Es ist klar und geruchlos und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Es schmeckt etwas salzig und schwach nach Eisen, welches sich in nicht unbeträchtlicher Menge in den Ableitungsröhren der Quelle als Eisenoxyd ablagert.

I. *Qualitative Analyse.*

Die qualitative Analyse gab Kalk, Bittererde, Eisen, Natron, Kalk, Schwefelsäure, Chlor, Jod, Kieselerde und Spuren von Mangan zu erkennen.

Was die Gegenwart des Jods anlangt, so schien die vollkommene Löslichkeit des durch salpetersaures Silber erhaltenen Niederschlags die Abwesenheit dieses Elementes anzudeuten. Um in dieser Beziehung Gewifsheit zu erlangen, wurden etwa 30 bis 40 Pfund Wasser bis auf 2 — 3 Pfund verdampft und von dem gefällten Niederschlage abfiltrirt. Ein Paar Unzen dieser Flüssigkeit trockneten wir mit Vorsicht ein. Als der Rückstand mit etwas Stärkekleister vermischt und mit ein Paar Tropfen Salpetersäure versetzt wurde, entstanden schwache, aber sehr deutliche violette Flecken. Dieser Versuch wurde mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt.

Was endlich das Vorhandenseyn gasförmiger Verbindungen anbetrifft, so bedurfte die Gegenwart freier Kohlensäure kaum eines besonderen Versuchs. Beim Vermischen von Kalkwasser mit dem Mineralwasser entsteht eine reichliche Fällung von kohlensaurem Kalke, welcher auf Zusatz von mehr Wasser wieder verschwindet. Die Quantität freier Kohlensäure ist indessen

nicht sehr grofs. Das Wasser zeigt keine Wirkung auf blaue Pflanzenfarben.

Schwefelwasserstoff ist in dem Wasser nicht enthalten; essigsaures Bleioxyd bewirkt nur einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd und keine Spur einer braunen Trübung, welche auf Schwefelwasserstoff hätte hindeuten können.

Aus der Hauptquelle sowohl, als aus den Nebenquellen, entwickelt sich fortwährend eine grofse Masse von Gas. Dieses Gas ist der Gegenstand besonderer ausführlicher Versuche von Daubeny*) gewesen, welcher nachgewiesen hat, dafs es neben einer geringen Menge *Kohlensäure* und *Sauerstoff* aus Stickstoff besteht. — Daubeny bediente sich hierzu eines besonderen, eigens für diesen Zweck construirten Apparates, welcher ihm gestattete, die Gase der Hauptquelle, sowie der ihr zunächst liegenden kleineren Quellen vollständig aufzufangen.

Die Versuche Daubeny's sind so vielfältig und mit so grofser Genauigkeit angestellt, dafs diese Frage als erledigt angesehen werden konnte, weshalb wir diese Gase keiner weiteren Untersuchung unterworfen haben.

II. Quantitative Analyse.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Ein Fläschchen, welches, mit destillirtem Wasser von 16,5° C. gefüllt, genau 10,000 Grm. wog, enthielt bei derselben Temperatur 10,025 Grm. Mineralwasser.

Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des Mineralwassers zu 1,0025.

---

*) On the quantity and quality of the gases disengaged from the thermal spring, which supplies the kingsbath in the city of Bath. By Ch. Daubeny. Transact. of the R. Soc. of London. 1834. I. 1.

Directe Versuchszahlen und Berechnung derselben in Procenten.

1. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Das Mineralwasser wurde mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt und mit Chlorbarium gefällt.

I. 534,199 Grm. Wasser gaben 1,340 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4605 Grm. = 0,08620 pC. Schwefelsäure.

II. 475,003 Grm. Wasser gaben 1,1791 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4050 Grm. = 0,08526 pC. Schwefelsäure.

Mittel der Versuche = 0,08573 pC. Schwefelsäure.

2. *Bestimmung des Chlors.*

Das Mineralwasser wurde mit Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wurde durch Decantation gewaschen, geschmolzen und gewogen.

I. 101 Grm. Wasser gaben 0,1137 Grm. Chlorsilber = 0,02811 Grm. = 0,02778 pC. Chlor.

II. 100,006 Grm. Wasser gaben 0,1093 Grm. Chlorsilber = 0,02702 Grm. = 0,02701 pC. Chlor.

Mittel der Versuche = 0,02739 pC. Chlor.

3. *Bestimmung der Kieselsäure.*

Das Mineralwasser wurde mit Salpetersäure übersättigt, zur Trockene verdampft und der Rückstand eine Zeitlang im Sandbade erhitzt. Beim Behandeln dieses Rückstandes mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure bleibt die Kieselerde zurück, welche gewaschen und gewogen wurde.

I. 765,325 Grm. Wasser gaben 0,0342 Grm. = 0,00446 pC. Kieselsäure.

II. 732,015 Grm. Wasser gaben 0,0289 Grm. = 0,00407 pC. Kieselsäure.

Mittel der Versuche = 0,00426 pC. Kieselsäure.

4. *Bestimmung des Eisens.*

Der Eisengehalt wurde :

a) in dem beim Kochen des Mineralwassers gebildeten Niederschlage, und

b) in dem ungekochten Wasser bestimmt.

Beide Versuche gaben einerlei Resultate.

a. Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage. — Eine gewogene Menge Wasser wurde längere Zeit im Kochen erhalten, der gebildete Niederschlag gewaschen, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit einem Ueberschusse von Ammoniak gefällt.

I. 777,215 Grm. Mineralwasser lieferten auf diese Weise 0,0079 Grm. = 0,00101 pC. Eisenoxyd.

b. Bestimmung des Eisens in dem ungekochten Wasser. — Die von der Kieselsäure (3) abfiltrirte Flüssigkeit wurde concentrirt und mit einem Ueberschufs von Ammoniak gefällt.

II. 765,325 Grm. Mineralwasser lieferten 0,0078 Grm. = 0,00101 pC. Eisenoxyd.

III. 732,015 Grm. Mineralwasser lieferten 0,0086 Grm. = 0,00116 pC. Eisenoxyd.

Mittel der Versuche = 0,00106 pC. Eisenoxyd, entsprechend einem Gehalte an kohlensaurem Eisenoxydul = 0,00153 pC.

5. *Bestimmung der Kalkerde.*

Die Ausmittelung des Kalks zerfiel in :

a) Eine Bestimmung der in der Form von kohlensaurem Salze im Wasser befindlichen Kalkerde.

b) Eine Bestimmung des an Schwefelsäure gebundenen Kalkes.

c) Eine Bestimmung der Totalmenge als Controle.

a. Bestimmung des Kalkes, welcher im Wasser, an Koh-

lensäure gebunden, enthalten ist. — Die von dem Eisenoxyd abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der oxalsaure Kalk wurde mit Anwendung der bekannten Vorsichtsmafsregeln in kohlensauren verwandelt.

I. 710,747 Grm. Wasser lieferten beim Kochen einen Niederschlag, welcher 0,0904 Grm. kohlensauren Kalk enthielt = 0,05062 Grm. = 0,00712 pC. Kalkerde.

II. 623,881 Grm. Wasser lieferten beim Kochen einen Niederschlag, welcher 0,0782 Grm. kohlensauren Kalk enthielt = 0,0437 Grm. = 0,007 pC. Kalkerde.

Mittel der Versuche = 0,00706 pC. Kalkerde.

b. Bestimmung der an Schwefelsäure gebundenen Kalkerde. — Das Mineralwasser wurde etwa eine Stunde lang im Sieden erhalten, unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers, alsdann wurde der gebildete Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von etwas Ammoniak und Chlorammonium mit kleesaurem Ammoniak gefällt und der kleesaure Kalk in kohlensauren verwandelt.

I. 710,747 Grm. Mineralwasser gaben auf diese Weise 0,6072 Grm. kohlensauren Kalk = 0,3400 Grm. = 0,04783 pC. Kalk.

II. 623,881 Grm. Mineralwasser lieferten auf diese Weise 0,5165 Grm. kohlensauren Kalk = 0,2892 Grm. = 0,04635 pC. Kalk.

Mittel der Versuche = 0,04709 pC. Kalkerde.

c. Bestimmung der totalen Kalkmenge als Controle. — Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche von dem niedergeschlagenen Eisenoxyd (4. b.) abfiltrirt worden war, wurde nach Zusatz von Chlorammonium mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der oxalsaure Kalk in kohlensauren verwandelt.

I. 765,325 Grm. Mineralwasser gaben 0,7211 kohlensauren Kalk = 0,403816 Grm. = 0,05276 pC. Kalkerde.

II. 732,015 Grm. Mineralwasser gaben 0,6981 Grm. kohlensauren Kalk = 0,3909 Grm. = 0,05340 pC. Kalkerde.
Mittel der Versuche = 0,05308 pC. Kalkerde.

Mittel der an Kohlensäure gebundenen Kalkerde	= 0,00706
Mittel der an Schwefelsäure gebundenen Kalkerde	= 0,04709
Durch Addition erhaltene Totalmenge	= 0,05415
Mittel der direct gefundenen Totalmengen	= 0,05308.

6. *Bestimmung der Bittererde.*

Die Ausmittelung der Bittererde zerfiel wie die der Kalkerde in :

a) Eine Bestimmung der an Kohlensäure gebundenen Bittererde.
b) Eine Bestimmung des an Chlor gebundenen Magnesiums.
c) Eine Bestimmung der Totalmenge als Controle.

a. Bestimmung der Bittererde, die in dem Wasser an Kohlensäure gebunden vorhanden ist. — Die von der oxalsauren Kalkerde (5. a.) abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit phosphorsaurem Natron versetzt. Durch Umrühren entstand nach einiger Zeit ein schwach krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Bittererdeammoniak, welcher durch Glühen in pyrophosphorsaure Bittererde verwandelt wurde.

I. 777,215 Grm. Wasser lieferten beim Kochen einen Niederschlag, der 0,0046 pyrophosphorsaure Bittererde = 0,001685 Grm. = 0,00021 pC. Bittererde enthielt.
II. 623,881 Grm. Wasser lieferten beim Kochen einen Niederschlag, der 0,0044 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,001611 Grm. = 0,00025 pC. Bittererde enthielt.
Mittel der Versuche = 0,00023 pC. Bittererde.

b. Bestimmung der im Wasser als Chlormagnesium enthaltenen Bittererde. — Die von der oxalsauren Kalkerde (5. b.) abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen concentrirt, mit

Ammoniak versetzt, von einer kleinen Menge ausgeschiedener Kieselerde abfiltrirt und mit phosphorsaurem Natron gefällt.

I. 414,279 Grm. Mineralwasser gaben auf diese Weise 0,1007 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,03689 Grm. = 0,008906 pC. Bittererde.

II. 427,100 Grm. Mineralwasser gaben auf diese Weise 0,1050 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,03846 Grm. = 0,009004 pC. Bittererde.

Mittel der Versuche = 0,008955 pC.

c. Bestimmung der Totalmenge der Bittererde als Controle. — Die Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde (5. c.) abfiltrirt worden war, wurde concentrirt und mit phosphorsaurem Natron niedergeschlagen.

I. 765,325 Grm. Mineralwasser gaben 0,09369 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,070929 Grm. = 0,00926 pC. Bittererde.

II. 732,015 Grm. Mineralwasser gaben 0,1837 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,0673 Grm. = 0,00919 pC. Bittererde.

Mittel der Versuche = 0,00922 pC. Bittererde.

Mittel der an Kohlensäure gebundenen Bittererde = 0,00023

Mittel der in der Form von Chlormagnesium anwesenden Bittererde = 0,00895

Durch Addition gefundene Totalmenge = 0,00918

Mittel der direct gefundenen Totalmengen = 0,00922.

7. *Bestimmung der Alkalien.*

Zur Ermittelung der Alkalien wurde das Mineralwasser bis auf etwa $^1/_3$ seines Volums abgedampft und mit einem Ueberschufs von Barytwasser versetzt, von dem Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd abfiltrirt und von dem überschüssigen Baryt durch kohlensaures Ammoniak befreit. Das Filtrat wurde (zur Entfernung der Kieselsäure)

mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockene verdampft, gelinde geglüht, in Wasser wieder aufgelöst, nochmals filtrirt und wieder zur Trockene verdampft. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium wurde gewogen.

I. 632,481 Grm. Mineralwasser gaben 0,2937 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium = 0,04643 pC.

II. 546,032 Grm. Mineralwasser gaben 0,2538 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium = 0,04648 pC.

Mittel der Versuche = 0,04645 pC.

a) Bestimmung des Kalis. — Das Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium wurde in einer geringen Menge Wassers gelöst und mit einem Ueberschufs von Platinchlorid versetzt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol digerirt, das unlösliche Kaliumplatinchlorid von der löslichen Natriumverbindung abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Der im Wasserbade getrocknete Niederschlag wurde gewogen.

I. 632,481 Grm. Mineralwasser (oder 0,2987 Grm. der gemengten Chlormetalle) gaben 0,124 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,0378 Grm. Chlorkalium = 0,00597 pC. Chlorkalium = 0,00377 pC. Kali.

II. 546,032 Grm. Mineralwasser (oder 0,2538 Grm. der gemengten Chlormetalle) gaben 0,0975 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,02977 Grm. Chlorkalium = 0,00545 pC. Chlorkalium = 0,00342 pC. Kali.

Mittel der Versuche = 0,00571 pC. Chlorkalium und 0,00359 pC. Kali.

b. Bestimmung des Natrons. — Der Natrongehalt ergab sich einfach in der Differenz der Gewichte der vereinigten Chlormetalle und der direct gefundenen Menge Chlorkalium.

Chlormetalle im Mittel = 0,04645
Chlorkalium im Mittel = 0,00571
Chlornatrium = 0,04074,

entsprechend 0,01644 pC. Natrium = 0,02168 pC. Natron.

8. *Bestimmung der Kohlensäure.*

Um die Menge freier Kohlensäure zu erfahren, welche das Wasser im Augenblick, wenn es aus der Quelle tritt, enthält, wurde ein Stechheber von genau bekanntem Rauminhalt in die Quelle gesenkt und das auf diese Weise gefafste Waser in eine, theilweise mit einer Mischung von Ammoniak und Chlorcalciumlösung, gefüllte Flasche entleert, wodurch der Gesammtbetrag der freien sowohl, als gebundenen Kohlensäure in Form von kohlensauren Salzen erhalten wurde. Auf diese Weise wurden vier Flaschen mit Mineralwasser gefüllt.

Der Rauminhalt des angewandten Stechhebers betrug genau 533 Cubiccentimeter.

Es waren mithin $4{,}533 \times 1{,}0025 = 2137$ Grm. Wasser eingefüllt worden.

Der Niederschlag in den vier Flaschen wurde gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es wurde 1,4748 Grm. kohlensaures Salz erhalten. Um die Menge Kohlensäure in diesem Salze zu finden, wurden zwei Portionen davon genommen und die Quantität Kohlensäure in denselben nach der Methode von Fresenius und Will bestimmt.

I. 0,66 Grm. des kohlensauren Salzes gaben 0,22 Grm. Kohlensäure, daher in 1,4748 Grm. des Salzes oder in 2137 Grm. Wasser = 0,4916 Grm. Kohlensäure.

II. 0,718 Grm. des kohlensauren Salzes gaben 0,23 Grm. Kohlensäure, daher sind in 1,4748 Grm. des Salzes oder in 2137 Grm. Wasser = 0,4718 Grm. Kohlensäure.

Mittel der Versuche = 0,4817 Grm. = 0,02254 pC. Kohlensäure.

Kohlensäure in Verbindung mit Eisenoxydul	= 0,00057 pC.
Kohlensäure in Verbindung mit Kalkerde	= 0,00554 „
Kohlensäure in Verbindung mit Bittererde	= 0,00024 „
Summe der an Basen gebundenen Kohlensäure	= 0,00635 „

Gesammtbetrag der Kohlensäure	= 0,02254 pC.
Kohlensäure in Verbindung mit Basen	= 0,00635 „
Menge der freien Kohlensäure	= 0,01619 „

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Details ergiebt sich, dafs 100 Theile des Thermalwassers von Bath folgende Bestandtheile enthalten:

Kohlensauren Kalk	0,01260
Kohlensaure Bittererde . . .	0,00047
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00153
Schwefelsauren Kalk	0,11436
Schwefelsaures Kali	0,00663
Schwefelsaures Natron . . .	0,02747
Chlornatrium	0,01806
Chlormagnesium	0,02083
Kieselsäure	0,00426
	0,20621.

Spuren von Mangan und von Jod.

Controle durch directe Bestimmung der Totalmenge der festen Bestandtheile des Mineralwassers.

Das Wasser wurde anfangs in Porcellanschalen und zuletzt in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Luftbade erhitzt, bis das Gewicht constant blieb.

I. 217,058 Grm. Wasser gaben 0,4540 Grm. Rückstand = 0,20916 pC. fester Bestandtheile.

II. 319,570 Grm. Wasser gaben 0,6726 Grm. Rückstand = 0,21040 pC. fester Bestandtheile.

Mittel der Versuche = 0,20978 pC. fester Bestandtheile.

Es mufs bemerkt werden, dafs das Eisen in diesen Versuchen als Eisenoxyd erhalten wurde, während es in obiger Tabelle als kohlensaures Eisenoxydul berechnet ist, in welcher Form es im Wasser enthalten ist.

Indem man die oben angeführten Procente in absolute Gewichte übersetzt, erhält man folgende Resultate:

Es enthält 1 Liter Wasser:

	Grammen
Kohlensauren Kalk	0,1260
Kohlensaure Magnesia . . .	0,0047
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,0153
Schwefelsauren Kalk . . .	1,1436
Schwefelsaures Kali . . .	0,0663
Schwefelsaures Natron . .	0,2747
Chlornatrium	0,1806
Chlormagnesium	0,2083
Kieselsäure	0,0426
	2,0621.

Spuren von Mangan und Jod.

In einem preufsischen Pfunde = 7680 Gran = $^1/_{66}$ preufsischen Kubikfufs bei 16,25° C.

	Grammen
Kohlensauren Kalk . . .	0,9655
Kohlensaure Magnesia . .	0,0359
Kohlensaures Eisenoxydul	0,1175
Schwefelsaurer Kalk . .	8,7827
Schwefelsaures Kali . .	0,5091
Schwefelsaures Natron .	2,1096
Chlornatrium	1,3870
Chlormagnesium	1,6015
Kieselerde	0,3270
	15,8358.

Spuren von Mangan und Jod.

Nach der Bestimmung der freien Kohlensäure enthält:

1 Liter Wasser = 95,64 Cubikcentimeter Kohlensäure

von 46° C. (der Temperatur der Quelle) und beim Normalbarometerstand.

Die Quantität freier Kohlensäure, welche wir erhalten haben, beträgt mehr als das Doppelte von derjenigen, welche früher beobachtet worden ist. Diefs kann indefsen nicht auffallen, da die früheren Bestimmungen durch Austreiben der Kohlensäure erhalten wurden. Allein abgesehen davon, dafs es schwer ist, einen Verlust von Kohlensäure noch vor dem Versuche zu vermeiden, gelingt es auch kaum, wie bereits R. Phillips in seiner Abhandlung bemerkt, durch Kochen alle Kohlensäure auszutreiben. Ueberdiefs geht aus den Versuchen von Daubeny mit Bestimmtheit hervor, dafs das Gas, welches sich aus dem Wasser entwickelt, zu verschiedenen Zeiten sehr verschiedene Quantitäten Kohlensäure enthält. Daubeny fand nämlich durch eine grofse Reihe von Versuchen, dafs sich aus dem Kingsbath durchschnittlich in der Minute 4,4 Liter Gas oder in 24 Stunden 6314 Liter entwickeln. Er fand ferner, dafs dieses Gas fast nur Stickstoff, mit einer kleinen Beimengung von Sauerstoff und Kohlensäure, enthält, und dafs diese Gase in der Regel in folgender Proportion vorhanden sind :

Stickstoff	= 91,9
Sauerstoff	= 3,8
Kohlensäure	= 4,3.

In vielen Fällen aber wurden 7,4 — 8,2 pC. Kohlensäure, einmal sogar 11,5 pC. gefunden, Beobachtungen, aus denen unzweifelhaft hervorgeht, dafs die Quantität der in dem Wasser aufgelösten Kohlensäure eine sehr veränderliche Gröfse seyn mufs.

In folgender Tabelle sind die Resultate der früheren Analysen, sämmtlich auf 1 Liter in Grammen, die Kohlensäure in Cubikcentimetern berechnet, zusammengestellt :

	Phillips	Scudamore*)	Walker	Noad
Kohlensaure Kalkerde . .	0,109	0,075	0,152	„
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,004	0,002	0,003	0,007
Kohlensaures Natron . . .	„	„	„	0,081
Schwefelsaure Kalkerde . .	1,234	1,404	1,166	1,375
Schwefelsaures Kali . . .	„	„	0,041	„
Schwefelsaures Natron . .	0,205	0,021	0,276	„
Chlornatrium	0,452	0,175	0,216	0,392
Chlormagnesium	„	0,219	0,190	0,102
Thonerde	„	„	0,002	„
Kieselsäure	0,028	0,027	0,046	0,048
	2,032	1,923	2,092	2,005
Durch directe Versuche erhaltene Totalmenge . .	2,058	„	2,094	2,138
Freie Kohlensäure	41,58	„	23,43	„

Unsere Analyse stimmt, wie man sieht, am besten mit Walker's Resultaten überein.

Nach der Eintheilung, welche Prof. v. Liebig**) für die Mineralwasser gegeben hat, gehört die Thermalquelle zu den salinischen Säuerlingen.

---

*) Nach einem neueren und besseren Princip berechnet von Walker.

**) Handwörterbuch der Chemie, Artikel: Analyse von Mineralwassern.

Analyse der Asche des Apfelsinenbaums (Citrus Aurantium);

von *Henry How* und *Thomas Rowney*.

Das Material zu folgender Untersuchung verdanken wir der Güte des Hrn. Da Cumara, welcher dasselbe von seinen Pflanzungen auf der Insel San Miguel hatte kommen lassen. Durch die Schriften Prof. Liebig's war in Hrn. Da Cumara der Wunsch rege geworden, die Aschenbestandtheile des Apfelsinenbaums, welcher den Hauptreichthum der besagten Insel ausmacht, kennen zu lernen. Da er selbst durch Umstände verhindert wurde, diese Untersuchung auszuführen, so veranlafste uns Hr. Dr. Hofmann, dieselbe unter seiner Leitung vorzunehmen.

Die Details dieser Analyse sind in dem dritten Bande der Memoirs of the chemical society of London mitgetheilt. Wir begnügen uns, hier die Resultate anzuführen.

a. *Analyse der Wurzelasche.*

Direct gefundene Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
Kali	12,54	12,40	12,47
Natron . . .	3,72	3,57	3,64
Kalkerde . .	40,16	40,31	40,23
Bittererde . .	5,55	5,60	5,57
Eisenoxyd . .	0,83	0,82	0,83
Chlornatrium .	1,01	0,91	0,95
Phosphorsäure .	10,80	10,93	10,86
Schwefelsäure .	4,61	4,76	4,68
Kieselsäure .	1,38	1,45	1,42
Kohlensäure .	19,04	19,04	19,04
Sand und Kohle	0,42	0,63	0,53
	100,06	100,37	100,22.

Die bei 100° getrocknete Wurzel des Apfelsinenbaums gab 4,48 pC. Asche.

b. *Analyse der Asche des Stammes.*

Direct gefundene Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel
Kali	9,66	9,73	9,69
Natron . . .	2,61	2,47	2,54
Kalkerde . .	45,46	45,96	45,71
Bittererde . .	5,28	5,24	5,26
Eisenoxyd . .	0,49	0,48	0,48
Chlornatrium .	0,19	0,24	0,21
Phosphorsäure .	14,18	14,17	14,17
Schwefelsäure .	3,90	3,79	3,84
Kieselsäure . .	0,92	1,14	1,03
Kohlensäure . .	16,51	16,50	16,50
Sand und Kohle	0,33	0,21	0,27
	99,52	99,93	99,70.

Der bei 100° getrocknete Stamm des Apfelsinenbaums hinterliefs 2,74 pC. Asche.

c. *Analyse der Asche der Blätter.*

Direct gefundene Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel
Kali	12,87	12,48	12,67
Natron . . .	1,29	1,38	1,30
Kalkerde . .	43,32	43,44	43,38
Bittererde . .	4,49	4,30	4,39
Eisenoxyd . .	0,36	0,44	0,40
Chlornatrium .	5,08	5,17	5,12
Phosphorsäure .	2,46	2,58	2,52
Schwefelsäure .	3,35	3,47	3,41
Kieselsäure . .	3,66	3,78	3,72
Kohlensäure .	23,22	22,97	23,09
Sand und Kohle	0,25	0,21	0,23
	100,29	100,22	100,23.

Die bei 100° getrockneten Blätter des Apfelsinenbaums hinterliefsen 13,73 pC. Asche.

d. *Analyse der Asche der Frucht, ohne Samen.*

Direct gefundene Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
Kali	28,21	28,32	28,26
Natron . . .	8,73	8,99	8,86
Kalkerde . .	19,20	18,83	19,02
Bittererde . .	6,39	6,14	6,26
Eisenoxyd . .	0,35	0,36	0,35
Chlornatrium .	2,93	3,09	3,02
Phosphorsäure .	8,55	8,64	8,59
Schwefelsäure .	2,88	2,93	2,90
Kieselsäure .	0,31	0,38	0,34
Kohlensäure .	20,38	20,22	20,30
Sand und Kohle	1,69	1,62	1,65
	99,62	99,52	99,55.

Die bei 100° getrocknete Frucht hinterliefs 3,94 pC. Asche.

e. *Analyse der Asche des Samens.*

Direct gefundene Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
Kali	35,22	35,29	35,26
Natron . . .	0,77	0,84	0,86
Kalkerde . .	16,59	16,65	16,62
Bittererde . .	7,87	7,51	7,69
Eisenoxyd . .	0,68	0,72	0,70
Chlornatrium .	0,77	0,67	0,72
Phosphorsäure .	20,33	20,39	20,36
Schwefelsäure .	4,46	4,48	4,47
Kieselsäure . .	1,02	0,96	0,99
Kohlensäure .	6,83	6,83	6,83
Sand und Kohle	5,76	5,78	5,77
	100,30	100,12	100,22.

Zusammenstellung.

Aschenprocente nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, Kohlensäure, Kohle und Sand:

	Wurzeln	Stamm	Blätter	Frucht ohne Samen	Samen
Kali	15,48	11,69	16,51	36,42	40,28
Natron . . .	4,52	3,07	1,68	11,42	0,92
Kalkerde . . .	49,89	55,13	56,38	24,52	18,97
Bittererde . .	6,91	6,34	5,72	8,06	8,74
Eisenoxyd . .	1,02	0,57	0,52	0,46	0,80
Chlornatrium .	1,18	0,25	6,66	3,87	0,82
Phosphorsäure .	13,47	17,09	3,27	11,07	23,24
Schwefelsäure .	5,78	4,64	4,43	3,74	5,10
Kieselsäure . .	1,75	1,22	4,83	0,44	1,13
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der bei 100° getrocknete Same hinterliefs 3,30 pC. Asche.

Aus der vorstehenden Analyse ergiebt sich eine neue Bestätigung der von de Saussure gemachten Beobachtung, dafs sich die gröfste Menge von Mineralbestandtheilen in denjenigen Theilen der Pflanze ablagert, in welchen sich der Assimilationsprocefs am stärksten geltend macht. Während Wurzel, Stamm, Frucht und Same nicht mehr als 3—4 pC. Asche gaben, hinterliefsen die Blätter beinahe 14 pC.

Was die Zusammensetzung der Asche anlangt, so fällt sogleich der grofse Kohlensäuregehalt von Wurzel, Stamm, Blättern und Fruchtasche in die Augen, ein Beweis, dafs nicht nur die Frucht, sondern auch die Wurzel und der Stamm eine grofse Quantität organischer Säure enthalten.

Prof. Liebig hat in seiner Agriculturchemie eine auf die Zusammensetzung der Aschen basirte approximative Eintheilung der Pflanzen vorgeschlagen. Je nachdem die Alkalien, Kalk und Magnesia, oder Kieselsäure in der Asche vorwalten, lassen sich

die Pflanzen als Kalipflanzen, Kalkpflanzen oder Kieselsäurepflanzen bezeichnen. Liebig bemerkt indessen, dafs diese Bezeichnung mehr eine bequeme Uebersicht, als eine strenge Eintheilung bezwecke, welche sich begreiflich nicht durchführen läfst, besonders wenn man verschiedene Theile einer und derselben Pflanze in Betracht zieht.

Der Zusammensetzung der Wurzel, Stamm und Blätterasche nach, ist der Apfelsinenbaum entschieden eine Kalkpflanze; in diesen drei Aschen beträgt der vereinigte Kalk- und Bittererdegehalt mehr als die übrigen Aschenbestandtheile zusammengenommen. In der Asche der Frucht dagegen und des Samens, sind die Alkalien in überwiegender Menge vorhanden, wie diefs im Allgemeinen bei diesen Pflanzentheilen gefunden worden ist.

Der Phosphorsäuregehalt des Samens (23—24 pC.) ist, wie sich erwarten liefs, beträchtlich, bleibt jedoch noch hinter dem der Quitten- und Citronenkerne zurück, in welchen Souchay*) 42,02 und 34,81 pC. Phosphorsäure gefunden hat. Die Asche des Apfelsinenkerns hat übrigens eine der letztgenannten Asche offenbar analoge Zusammensetzung, wie sich aus einer Vergleichung der Analysen leicht ergiebt.

Beiträge zur Chemie der Platinmetalle;

von *C. Claus.*

Bei der Untersuchung des Platinrückstandes hatte ich Gelegenheit, mehrere bisher noch nicht beobachtete Reactionen der

*) Diese Annal. Bd. LIV S. 348.

Platinmetalle und ihrer Verbindungen wahrzunehmen, welche meine Aufmerksamkeit im hohen Grade erregten, deren genaueres Studium ich jedoch bis auf gelegnere Zeit aufschieben mufste, da die Untersuchung des Rutheniums mich gänzlich in Anspruch nahm. Nachdem ich meine Arbeit über die Fundamentalverbindungen dieses Metalls beendigt hatte, ging ich zur Erörterung jener Reactionen über und theile hier vorläufig einige Thatsachen mit, welche, wie ich hoffe, einige Beachtung verdienen.

I. *Ueber das Verhalten des Iridiumchlorides zu dem salpetersauren Silberoxyde.*

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs das Chlor aus den Lösungen der Chloride der verschiedenen Platinmetalle nicht durch salpetersaures Silberoxyd als reines Chlorsilber gefällt werden kann, weil ein Antheil des unzersetzten Chlorids in Verbindung mit dem Chlorsilber niedergeschlagen wird, dafs man daher bei der Analyse dieser Verbindungen sie zuvor durch Alkalien zersetzen mufs, bevor man das Chlor mittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmt. Besonders bemerkenswerth aber ist die Einwirkung dieses Reagens auf das Kaliumiridiumchlorid, wobei, wie ich schon früher mitgetheilt habe, eine so ungewöhnliche und eigenthümliche Reaction eintritt, dafs diese als das beste Erkennungsmittel des Iridiums benutzt werden kann, da keine in der Wissenschaft bekannte Substanz auf ähnliche Weise von diesem Reagens afficirt wird. Der Theorie nach müfste man voraussetzen, dafs alles Chlor des Iridiumsalzes durch das Silber gefällt werde, wobei jedoch, nach Analogie des Verhaltens anderer Platinmetalle, ein Antheil Iridiumchlorid sich mit dem Chlorsilber verbinde. Der Erfolg ist aber ein anderer: Man erhält nämlich im ersten Momente der Reaction einen tief indigoblauen, flockigen Niederschlag, welcher jedoch nach einigen Secunden schon blasser wird und sich hierauf bald gänzlich entfärbt. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist

farblos, sie enthält nur salpetersaures Kali, salpetersaures Silberoxyd, freie Salpetersäure und *kein* Iridium. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung : 3 Ag Cl + $Ir_2 Cl_3$. Es ist hier das Iridiumchlorid in Sesquichlorür übergegangen und das Salz hat die Formel der übrigen Doppelverbindungen des Sesquichlorürs. Dieser merkwürdige Zersetzungsact mufs auf folgende Weise statt haben. Aus :

$$3\,(AgO + NO_5) \text{ und } 2\,(K\,Cl + Ir\,Cl_3)$$

entstehen :

$$3\,(Ag\,Cl + Ir_2\,Cl_3) - 2\,(KaO + NO_5),\ NO_5,\ O.$$

Es mufs hier ohne Zweifel Sauerstoff frei werden.

Was die anfangs bei der Reaction auftretende blaue Färbung anlangt, so läfst sich nichts bestimmtes darüber sagen, da diese blaue Verbindung so äufserst unbeständig ist. Dessenungeachtet glaube ich, dafs hierbei mit dem Chlorsilber zugleich Iridiumoxydhydrat gefällt werde, welches dem Niederschlage die intensivblaue Farbe ertheilt, dafs dieses Oxyd unter Verlust von Sauerstoff in Sesquioxydul übergehe und nur einen Theil des Chlorsilbers zersetze. Die grofse Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Iridium wird hier überwunden durch die Neigung desselben, Doppelverbindungen einzugehen. Es wird höchst wahrscheinlich anfangs alles Chlor des Iridiumsalzes durch das Silber gefällt und Iridium- und Kaliumoxyd gebildet Das Iridiumoxyd aber verbindet sich nicht mit der Salpetersäure, weil es kein basischer, sondern mehr säureähnlicher Körper ist, sondern fällt mit dem Chlorsilber zugleich nieder. Ein Umstand, nämlich der, dafs das Iridiumoxydhydrat unlöslich in Salpetersäure ist, unterstützt diese Ansicht, ein anderer ist ihr ungünstig; wenn man nämlich Chlorsilber mit Iridiumoxydhydrat und freier Salpetersäure behandelt, so bildet sich jene Verbindung nicht. — Doch die Körper wirken anders in statu nascente, als im isolirten Zustande.

Das Silberiridiumsesquichlorür ist unlöslich in Wasser und

Säuren, schwerlöslich in Aetzammoniak. Uebergiefst man es mit starker Ammoniakflüssigkeit und läfst es einige Tage damit stehen, so löst sich ein Antheil darin auf, ein anderer verwandelt sich in ein glänzendes krystallinisches Pulver von hellgelber, in's Grünliche schielender Farbe. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop als diamantglänzende Rhomboëder. Diese Substanz ist die obige Verbindung im krystallisirten Zustande. Eine siedend heifse Auflösung des Iridiumchloridsalzes giebt sogleich ohne blaue Reaction jene Doppelverbindung.

Die Analyse dieses Körpers wurde dadurch bewerkstelligt, dafs er mit kohlensaurem Natron innigst gemengt, schwach geglüht wurde, hierauf entzog man der geglühten Masse das Chlornatrium mit Wasser und bestimmte aus der Lösung das Chlor auf die gewöhnliche Weise. Das ungelöst gebliebene Gemenge der Metalle wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure einige Tage digerirt, um das Silber auszuziehen. Es ist ein Uebelstand, dafs sich mit dem Silber zugleich stets etwas Iridium auflöst, was auf keine Weise vermieden werden kann, daher erhält man stets etwas mehr Silber, als die Formel verlangt.

I. 1,427 Grm. des Salzes gaben :

	in 100 Theilen
1,585 Ag Cl	= 27,82 Cl
0,650 Ag	= 46,36 Ag
0,361 Ir	= 25,82 Ir.

II. 1,249 Grm. des Salzes gaben :

1,392 Ag Cl	= 28,03 Cl
0,551 Ag	= 45,01 Ag
0,330 Ir	= 26,96 Ir.

III. 1,346 Grm. des Salzes gaben :

1,586 Ag Cl	= 29,10 Cl
0,589 Ag	= 44,00 Ag
0,360 Ir	= 26,90 Ir.

Die obige Formel verlangt nach der Berechnung in 100 Theilen:

28,96	Cl_6 =	2655,54 Cl_6
44,15	Ag_3 =	4054,80 Ag_3
26,89	Ir =	2467,00 Ir_2
100,00		9177,64.

II. *Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure und des schwefligsauren Kalis auf die Chloride und Doppelverbindungen einiger Platinmetalle.*

Die schweflige Säure reducirt die höheren Chloride der Platinmetalle in niedere, das Platinchlorid in Chlorür, das Iridiumchlorid in Sesquichlorür etc. Läfst man aber auf die Doppelsalze jener Chloride schwefligsaures Kali einwirken, so entsteht eine Reihe eigenthümlich zusammengesetzter Verbindungen, in welchen schweflige Säure enthalten ist, welche ihnen ganz besondere Eigenschaften mittheilt.

1. *Iridiumverbindungen.*

Wenn man zur Darstellung des Kaliumirfdiumsesquichlorürs einen Theil feinzerriebenen Kaliumiridiumchlorids mit 8 Theilen Wasser übergiefst und so lange schweflige Säure in das Gemenge hineinleitet, bis fast alles mit olivengrüner Farbe gelöst ist, so wird das Chlorid unter Bildung von Schwefel- und Salzsäure in Sesquichlorür umgewandelt. Enthält das Iridium nur geringe Beimengungen von Platin, Palladium, Osmium, Rhodium und Ruthenium, so bleiben diese ungelöst zurück, weil die Doppelsalze dieser Metalle bei gewöhnlicher Temperatur von der schwefligen Säure nicht verändert werden und um so weniger löslich in Wasser sind, je gesättigter dieses mit irgend einem Salze ist. Das Iridiumchloridsalz wird aber unter allen am leichtesten reducirt und in leichtlösliches Sesquioxydulsalz umgewandelt. Als ich ein Kaliumiridiumchlorid, welches aus einem, aus Osmiumiridium erhaltenen, von Ruthenium und Osmium durch oft wiederholtes Schmelzen mit Salpeter vollkommen, durch

öfteres Ausziehen mit Königswasser von Platin möglichst reinen Iridium dargestellt worden war, der Behandlung mit schwefliger Säure unterwarf, blieben mehrere Procente eines rosenrothen Pulvers ungelöst zurück, welches gröfstentheils aus Kaliumplatinchlorid bestand, gemengt mit geringen Antheilen von Rhodium und Palladium. Durch diesen Versuch wurde zugleich die Gegenwart des Palladiums im Osmiumiridium nachgewiesen. Es ist fast nicht ausführbar, das Iridium durch Digestion mit Königswasser von den letzten Antheilen des beigemengten Platins zu befreien, und nur die Methode des Ueberführens des Kaliumiridiumchlorids in Sesquichlorür auf eben angeführte Weise, giebt uns ein Mittel an die Hand, reines Iridium darzustellen. Setzt man zu der durch schweflige Säure reducirten Lösung des Iridiumsalzes, bis zur Neutralisation der freien Säure, eine möglichst concentrirte Lösung des kohlensauren Kalis, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von hell olivengrüner Farbe, bestehend aus kleinen diamantglänzenden Prismen des Kaliumiridiumsesquichlorürs, welches folgende Zusammensetzung hat: $3\,KCl + Ir_2\,Cl_3 + 6$ aq.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,192 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 180° C. 0,114 aq.; also 9,45 pC. Wasser.

1,288 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 180° C. 0,124 aq.; also 9,45 pC. Wasser.

I. 2,364 Grm. wasserfreien Salzes gaben:

			in 100 Theilen
0,475 Cl			40,39 Cl
0,878 Ir			37,14 Ir
1,010 KCl	0,530 Ka	0,480 Cl	22,33 K.

II. 1,123 Grm. wasserfreien Salzes gaben:

0,225 Cl			40,24 Cl
0,420 Ir			37,40 Ir
0,478 KCl	0,251 K	0,227 Cl	22,35 Ka.

III. 1,205 Grm. wasserfreien Salzes gaben:

0,239 Cl		40,25 Cl
0,449 Ir		37,25 Ir
0,517 KCl	0,271 K 0,246 Cl	22,48 K.

Die obige Formel erfordert nach der Berechnung in 100 Theilen:

40,35 Cl_6	2655,84 Cl_6
37,35 Ir_2	2467,00 Ir_2
22,30 K_3	1470,00 K_3
100,00	6592,84.

Das Salz verwittert leicht in warmer, trockener Luft, wird undurchsichtig und die Krystalle überziehen sich mit einem hellgrünen Pulver. Es ist unlöslich in Weingeist, leichtlöslich in Wasser; die Lösung hat eine olivengrüne Farbe und erscheint bei durchfallendem Lichte etwas purpurroth; es besitzt den metallisch bitteren Geschmack des Iridiumchlorides. Das Salz ist weniger veränderlich als das des Chlorids, und seine Lösung läfst sich ohne Zersetzung bis zur Trockene abrauchen, während das Chloridsalz dabei eine tief grüne Farbe annimmt. Durch Alkalien wird es sehr schwer zersetzt, und erst beim anhaltenden Abrauchen der mit Basen vermischten Lösung scheidet sich unter Sauerstoffabsorption blaues Iridiumoxydhydrat ab. Königswasser wandelt es leicht in Chloridsalz um. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung, ohne blaue Reaction, sogleich das Doppelsalz: 3 Ag Cl + Ir_2 Cl_3.

Das Kaliumiridiumsesquichlorür kann auch auf andere Weise dargestellt werden, wenn man nämlich das Chloridsalz einer schwachen Rothglühhitze aussetzt und hierauf mit Wasser auslaugt, oder, wenn man das Salz mit $^1/_3$ seines Gewichtes kohlensauren Kalis mischt und ebenfalls schwach glüht. In beiden Fällen erhält man olivengrüne Lösungen, aus welchen das Salz mit Chlorkalium gemengt herauskrystallisirt. Hierbei wird je-

doch ein grofser Theil des Salzes gänzlich zersetzt und Iridium reducirt. Die beste Darstellungsweise ist aber die durch Reduction mittelst schwefliger Säure, wobei man zugleich die gröfste Ausbeute erhält.

Die Lösung des durch schweflige Säure reducirten Kaliumiridiumchlorids, aus welcher der gröfste Theil des Sesquichlorürsalzes durch kohlensaures Kali gefällt worden ist*), behält bei gewöhnlicher Temperatur ihre olivengrüne Farbe, erhitzt man sie aber, so wird sie nach einiger Zeit roth und zuletzt hellgelb. Es bilden sich hierbei verschiedene, eigenthümlich zusammengesetzte Verbindungen, welche schweflige Säure enthalten und die, miteinander gemengt, theils krystallinisch, theils pulverförmig beim Abdampfen sich ausscheiden, deren Trennung und Reindarstellung grofsen Schwierigkeiten unterliegt, da sie mit Chlorkalium, schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali verunreinigt niederfallen. Auch ist die Ausbeute aus einer namhaften Menge Materials sehr gering, weil diese an sich ziemlich schwerlöslichen Körper, leichtlöslich in schwefligsaurem Kali sind. Sie scheiden sich zwar aus, wenn man die concentrirte Lösung mit Wasser vermischt, allein stets als Gemenge. Von diesen Verbindungen ist es mir gelungen, drei zu isolisen, nämich 1) ein rosenrothes krystallinisches Salz; 2) eine bernsteingelbe, durchscheinende Substanz von der Consistenz des venetianischen Terpentins; 3) eine pulverförmige, weifse Verbindung. Sie enthalten Kali, schweflige Säure, Chlor und Iridiumoxydul in verschiedenen Verhältnissen, sind schwerlöslich in Wasser, fast geschmacklos, entwickeln beim starken Erhitzen schweflige

*) Die Fällung geschieht dadurch, dafs das Wasser, in welchem das Sesquichlorür gelöst ist, mit schwefel- und schwefligsaurem Kali gesättigt wird, wodurch seine Lösungskraft für das früher gelöste Salz vermindert wird; zugleich erhält das Iridiumsalz durch das Sättigen der freien Salzsäure mit Kali, die zu seiner Zusammensetzung nothwendige Menge Chlorkalium.

Säure und werden nur schwierig beim Glühen zersetzt. Sie lösen sich ziemlich leicht in Salzsäure, wobei sie einen Theil ihrer schwefligen Säure verlieren, an deren Stelle ein äquivalenter Antheil Chlor hineintritt und gehen in leichtlösliche, süfsschmeckende, krystallinische Salze über. Ihre Lösungen in Wasser gaben mit Chlorbarium weifse flockige Niederschläge, welche zwar schwierig, doch vollständig in Salzsäure löslich sind, besonders beim Erhitzen. Von den Alkalien werden sie nur schwer zersetzt, und erst bei anhaltendem Erhitzen der Lösungen scheidet sich blaues Iridiumoxydhydrat aus. Auch die Oxydation dieser Salze mit Königswasser erfolgt sehr langsam, sie nehmen, bevor sie in Iridiumchloridsalze übergehen, eine tief dunkelkirschrothe Farbe an.

b. *Rothes Salz.* — Man löst ein Theil Kaliumiridiumsesquichlorür in 12 Theilen Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einer Lösung von ½ Theil kohlensaurem Kali, welche zuvor vollkommen mit schwefliger Säure gesättigt worden und erhitzt hierauf in einer Porcellanschale, bis die olivengrüne Farbe der Flüssigkeit in Roth übergegangen ist und stellt dann die Schale bei Seite. Nach zwei Tagen ist das Salz herauskrystallisirt. Sollte sich zugleich etwas von der weifsen pulverförmigen Substanz gebildet haben, so trennt man dieses durch Schlämmen von den Krystallen, welche man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Wasser gut auswascht.

Es krystallisirt in kleinen fleisch- oder mennigrothen sechsseitigen Prismen mit graden Endflächen von der Form des Berylls, hat einen süfslichen, etwas hepatischen Geschmack. Beim Auflösen in heifsem Wasser wird es theilweise zersetzt und man erhält aus dieser Lösung nur einen geringen Theil als unzersetztes Salz wieder, daher es sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen läfst. Beim Glühen für sich wird es sehr schwer zersetzt; es entweicht dabei viel schweflige Säure, etwas Schwefel,

und als Rückstand bleibt Iridium gemengt mit einem Salze, das aus gleichen Atomgewichten schwefelsaurem Kali und Chlorkalium besteht. In Kalilauge löst es sich leichter als in Wasser; beim Erhitzen wird die anfangs hellgelbe Lösung dunkelgrün, sättigt man sie nun mit Salpetersäure, so wird sie wieder gelb und es fällt ein weifser flockiger Niederschlag *) heraus. Erhitzt man jedoch die alkalische Flüssigkeit, ohne Säure hinzuzusetzen, längere Zeit, so scheidet sich etwas blaues Iridiumoxydhydrat aus. Von Königswasser wird es sehr schwer in Iridiumchloridsalz umgewandelt.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurde die bei 180° C. getrocknete Substanz zur Bestimmung des Iridiums und Kalis in einem Platintiegel mit der einfachen Weingeistlampe, in einer Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt und hierauf die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen; es löste sich schwefelsaures Kali und Chlorkalium, während Iridium zurückblieb. Die Salzlösung wurde in einer Platinschale zur Trockene abgeraucht, stark erhitzt und gewogen, hierauf mit Schwefelsäure gänzlich in schwefelsaures Kali umgewandelt und ebenfalls gewogen. Diese Operation und doppelte Wägung hatte zum Zweck, das Verhältnifs des Chlorkaliums zum schwefelsauren Kali im Salze zu bestimmen. Zur Bestimmung der schwefligen Säure und des Chlors wurde eine andere Portion des Salzes mit salpeterhaltigem Natron geglüht, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgezogen und aus dieser Lösung die Schwefelsäure und das Chlor auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Auch das ungelöste Iridiumoxyd wurde nach der Reduction zur Controle der anderen Analysen gewogen.

*) Die geringe Ausbeute erlaubte nicht, die Zusammensetzung dieses Niederschlages durch die Analyse zu bestimmen, nur so viel läfst sich darüber sagen, dafs er schweflige Säure, Iridiumoxydul, Kali und eine sehr geringe Beimengung von Chlor enthielt und wahrscheinlich dem weifsen Iridiumsalze ähnlich zusammengesetzt ist.

Beim Auswaschen der mit Salpeter geschmolzenen Masse tritt der Uebelstand ein, dafs, besonders wenn die letzten Antheile des Salzes sich zu lösen anfangen, sehr fein zertheiltes Iridium durch's Filter geht. Diese Unannehmlichkeit kann dadurch beseitigt werden, dafs man einige Tropfen Salpetersäure zum Waschwasser hinzufügt. Das Salz von verschiedenen Darstellungen gab stets dieselben Resultate.

Das lufttrockene Salz verliert beim Erhitzen bis auf 180° C. 14,7 bis 15 pC. Wasser.

I. 0,958 Grm. trocknen Salzes gaben :

	in 100 Theilen
0,303 Ir	= 31,62 Ir
0,290 KO	= 30,10 KO.

0,950 Grm. trocknen Salzes gaben :

0,720 $BaO+SO_3$	= 20,90 SO_3
0,622 Ag Cl	= 17,16 Cl.

II. 0,778 Grm. trocknen Salzes gaben :

0,248 Ir	= 31,87 Ir
0,224 KO	= 28,80 KO.

0,750 Grm. trocknen Salzes gaben :

0,562 $BaO+SO_3$	= 20,61 SO_3
0,524 Ag Cl	= 17,10 Cl
0,239 Ir	= 31,85 Ir.

III. 0,870 Grm. trocknen Salzes gaben :

0,276 Ir	= 31,72 Ir
0,258 KO	= 29,65 KO.

0,987 Grm. trocknen Salzes gaben :

0,750 $BaO+SO_3$	= 20,90 SO_3
0,695 Ag Cl	= 17,34 Cl.

IV. 0,872 Grm. trockenen Salzes gaben :

0,272 Ir	= 31,14 Ir
0,256 KO	= 29,36 KO.

0,907 Grm. trocknen Salzes gaben :

0,700 BaO+SO_3 = 21,24 SO_3
0,648 Ag Cl = 17,62 Cl
0,288 Ir = 31,74 Ir.

Nach diesen Resultaten ist der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindung folgender :

$$Ir + 1\frac{1}{2}\ Cl + 2\ KO + 2\ SO_2;$$

Dieser Formel nach mufs das Salz laut Berechnung folgende Zusammensetzung haben :

in 100 Theilen	
31,79 Ir	1233,5 Ir
30,40 KaO 2	1180,0 KO 2
20,70 SO_2 2	802,3 SO_2 2
17,11 Cl $1\frac{1}{2}$	664,0 Cl $1\frac{1}{2}$
100,00	3879,8.

Verdoppelt man die obige Formel, so könnte man sich die Zusammensetzung des Salzes unter folgendem rationellen Ausdruck vorstellen : 4 KO SO_2 + Ir_2 Cl_3 als ein bemerkenswerthes Beispiel einer Verbindung von Sauerstoff- mit Haloidsalzen; allein das chemische Verhalten dieses Körpers zeigt, dafs er nicht füglich diese Zusammensetzung erhalten kann, denn er ist keineswegs eine Verbindung, welche dem Sesquioxydul entspricht, sondern mufs den Oxydulsalzen beigezählt werden. Die sonderbaren Eigenschaften desselben werden erklärlich, wenn man jener Formel folgende substituirt :

$$(2\ KaO\ SO_2 + 2\ K\ Cl) + 2\ IrO + \left\{\begin{matrix} 2\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\},$$

wobei man sich das Iridiumoxydul an einer Säure gebunden denkt, in welcher 2 At. schwefliger Säure mit 1 At. Chlor verbunden sind, eine Dithionsäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor ersetzt ist (Chlorunterschwefelsäure). Diese Vorstellungsweise wird durch die Zusammensetzung des folgenden Salzes unterstützt.

b) Das beschriebene rothe Iridiumsalz löst sich leicht mit gelber Farbe in Salzsäure und beim Abrauchen der Lösung entweicht schweflige Säure; ist die Lösung concentrirt worden, so färbt sie sich roth, und es krystallisirt ein schönes rothes Salz in diamantglänzenden Prismen heraus, das intensiver von Farbe ist, als das frühere. Es hat einen süfsen zusammenziehenden Geschmack, löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser, ist unlöslich in Weingeist. Benetzt man die Krystalle mit Wasser, so verbinden sie sich damit, werden undurchsichtig und gelb von Farbe und verlieren ihren Glanz. Stark erhitzt, entweicht schweflige Säure und es bleibt Iridium und Chlorkalium zurück. Von Alkalien wird es schwer zersetzt und Königswasser verwandelt es erst nach längerer Zeit in Iridiumchloridsalz. Es enthält nur halb so viel schweflige Säure, als die obige Verbindung, und die ausgetretene Säure wird durch Chlor ersetzt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,957 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

	In 100 Theilen
0,300 Ir	= 32,22 Ir
0,460 KCl	= 25,24 K.

0,930 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

0,346 $BaO+SO_3$	= 10,23 SO_2
0,106 Ag Cl	= 29,33 Cl.

II. 0,966 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

0,311 Ir	= 32,19 Ir
0,469 KCl	= 24,30 K.

1,016 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

0,369 $BaO+SO_3$	= 10,00 SO_2
1,175 Ag Cl	= 28,52 Cl.

Der einfachste Ausdruck für diese Zusammensetzung ist:

$$IrO + SO_2 + 2\,K + 2\tfrac{1}{2}\,Cl.$$

Diese Formel fordert nach der Berechnung in 100 Theilen:

32,23 Ir	1233,5 Ir
2,66 O	100,0 O
10,52 SO_2	401,2 SO_2
25,65 K	980,0 K_2
28,95 Cl	1106,6 Cl $2^1/_2$
100,00	3821,1.

Das krystallisirte lufttrockene Salz enthält 5,6 pC. Wasser, welches nur sehr schwer bei 180° C. entweicht.

Die Formel des wasserfreien Salzes ist daher :

$$4\,KCl + 2\,IrO + \left.\begin{matrix}2\,SO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$$

und des krystallisirten :

$$4\,KCl + 2\,IrO + \left.\begin{matrix}2\,SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 4\,aq.$$

Die Formel des krystallisirten Salzes a ist :

$$(2\,KCl + 2\,KO\,SO_2) + \left(2\,IrO\left.\begin{matrix}2\,SO_2\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 12\,aq.$$

Die Zusammensetzung des Salzes b spricht für meine Ansicht über die Zusammensetzung des Salzes a, denn bestünde das rothe Salz aus Iridiumsesquichlorür und schwefligsaurem Kali, so ist nicht einzusehen, warum die Salzsäure nur 1 At. schwefligsaures Kali zersetzt, das andere aber nicht. Es ist ferner nicht wahrscheinlich, dafs das schwefligsaure Kali, indem es in diesem Salze das Chlorkalium ersetzt, die Eigenschaften des Iridiumsesquichlorürs so sehr verändere, dafs diese Verbindung darin nicht vermuthet werden kann.

Es ist also sehr wahrscheinlich, und das Verhalten der folgenden Salze bestätigt es, dafs in dem Salze a die eine Hälfte der schwefligen Säure an Iridiumoxydul, die andere an Kali gebunden ist, denn befände sich alle schweflige Säure in Verbindung mit Kali, so müfste das Salz durch Salzsäure wieder in Kaliumiridiumsesquichlorür übergeführt werden, was auf keine Weise geschieht. Stellt man diesen Salz als begründet auf, so

ist 1 At. Chlor in der Verbindung überschüssig, das nicht anders als mit der Iridiumverbindung vereinigt gedacht werden kann. Diese Verbindung wird von der Salzsäure nicht zerlegt.

c) Die *bernsteingelbe, terpentinähnliche Verbindung* ist sehr schwer darzustellen, denn es gelingt selten, dieselbe rein zu erhalten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang mir ein paarmal die Darstellung auf folgende Weise: Nachdem das rothe Salz a aus der mit schwefligsaurem Kali behandelten Lösung des Kaliumiridiumsesquichlorürs herauskrystallisirt ist, raucht man dieselbe bis zu einem geringen Volumen ab, wobei sich gewöhnlich ein Gemenge von dem folgenden weifsen und dem rothen Salze in Pulverform abscheidet. Man gießt nun die Lauge von dem Salze ab, engt sie noch mehr ein und vermischt sie mit vielem Wasser; hierbei bildet sich ein flockiger, weifsgelblicher Niederschlag, welcher, nachdem man ihn mit der Flüssigkeit erhitzt hat, sich am Boden der Abrauchschale als eine schmutzig weifsgelbe, klebrige Masse zusammenballt. In diesem Zustande ist die Substanz nicht rein, sondern mit dem weifsen Salze gemengt. Hierauf bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, bis alles wieder gelöst ist und filtrirt die heifse Auflösung. Nach Verlauf von einigen Tagen hat sich die Verbindung im reinen Zustande abgeschieden, als eine durchscheinende, schön bernsteingelbe, terpentinähnliche Masse. Sie trocknet zu einer amorphen, spröden, durchscheinenden Substanz ein, welche gerieben ein citronengelbes Pulver giebt. Der einfachste Ausdruck der Zusammensetzung ist folgender:

$$IrO + 3\,SO_2 + 2\,KaO + \tfrac{1}{2}\,Cl.$$

I. 0,856 Grm. der wasserfreien Substanz gaben:

0,268 Ir = 31,40 Ir

0,467 KO SO_3 = 29,50 KO.

0,864 Grm. der wasserfreien Substanz gaben:

0,971 BaO+SO_3 = 30,58 SO_2

0,194 Ag Cl = 5,26 Cl.

II. 0,756 Grm. der wasserfreien Substanz gaben :

0,240 Ir = 31,48 Ir

0,411 KO SO_3 = 29,45 KO.

0,951 Grm. der wasserfreien Substanz gaben :

1,065 BaO+SO_3 = 30,83 SO_2

0,220 Ag Cl = 5,70 Cl.

Die obige Formel fordert nach der Berechnung in 100 Theilen :

31,32 Ir	1233,5 Ir
2,52 O	100,0 O
29,96 K	1180,0 2 K
30,58 SO_2	1203,4 3 SO_2
5,62 Cl	221,3 ½ Cl
100,00	3938,2.

Die rationelle Formel ist also :

$$4\ KO\ SO_2 + 2\ IrO + \left\{\begin{matrix} 2\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Auch die Zusammensetzung dieser Verbindung bestätigt meine Ansicht über die Formel des Salzes a; sie entspricht der Zusammensetzung dieses Salzes, indem 2 At. Chlorkalium durch schwefligsaures Kali ersetzt sind. Vom Wasser wird es zersetzt, indem ein Theil sich auflöst, ein anderer in das folgende Salz umgewandelt wird, daher ist auch seine Darstellung so schwierig.

d) *Das weiße Iridiumsalz*, doppeltschwefligsaures Iridiumoxydul mit schwefligsaurem Kali.

Diese Verbindung bildet sich gleichzeitig mit den beschriebenen Salzen, bei der Einwirkung des schwefligsauren Kalis auf das Kaliumiridiumsesquichlorür. Man erhält sie, jedoch stets in geringer Menge, wenn man die Lösung, aus welcher das Salz a herauskrystallisirt ist, mit vielem schwefligsaurem Kali vermischt und bis zu einem geringen Volumen einraucht, wo sie sich pulverförmig abscheidet. Man giebt das Salz auf ein

Filtrum und wascht es so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Waschwasser mit Chlorbarium einen Niederschlag giebt, welcher sich vollkommen in Salzsäure auflöst. Diese Verbindung stellt im reinen Zustande ein weifses, etwas krystallinisches Pulver dar, das fast unlöslich in Wasser und geschmacklos ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure leicht aufgelöst und in ein gelbes, prismatisches Salz verwandelt, in welchem 3 At. schwefliger Säure durch 3 At. Chlor ersetzt werden. Es löst sich in Kalilauge leichter als in Wasser, und diese Lösung wird beim Erhitzen nach längerer Zeit zersetzt, indem sich blaues Iridiumoxydhydrat ausscheidet. Beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und Schwefel, während Iridium und schwefelsaures Kali zurückbleiben. Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,750 Grm. verloren bei 180° C. 0,075 Grm. Wasser: 0,750 Grm. verlofen 0,072, also 10 pC. aq.

II. 1,350 Grm. trockener Substanz gaben :

	in 100 Theilen
0,334 Ir	= 24,74 Ir
0,856 KO SO_3	= 34,29 KO.

1,350 Grm. trockner Substanz gaben :

2,040 BaO SO_3	= 40,70 SO_2
0,330 Ir.	

III. 1,176 Grm. trockner Substanz gaben :

0,286 Ir	= 24,33 Ir
0,750 KO SO_3	= 34,48 KO

1,350 Grm. trockner Substanz gaben :

0,986 BaO SO_3	= 40,47 SO_2
0,332 Ir.	

Die Formel :

$$3\,KO\,SO_3 + IrO\,2\,SO_2$$

erfordert nach der Berechnung in 100 Theilen :

24,15 Ir	1233,5 Ir
1,95 O	100,0 O
34,64 KaO	1770,0 3 KaO
39,26 SO_2	2005,8 5 SO_2
100,00	5109,3.

Die wasserhaltige Verbindung ist also :

$$3\ KO\ SO_2 + IrO\ 2\ SO_2 + 5\ aq.$$

So ungewöhnlich auch diese Zusammensetzung erscheint, so ist sie doch richtig, weil auch andere Platinmetalle als Osmium und Platin ähnlich zusammengesetzte Verbindungen gaben und die Zersetzung dieses Salzes durch Salzsäure für diese Formel spricht.

e) *Doppeltschwefligsaures Iridiumoxydul mit Chlorkalium* : $3\ K\ Cl + IrO\ 2\ SO_2$. — Diese Verbindung entsteht, wenn man das vorhergehende Salz mit Salzsäure behandelt. Man erhält eine hellgelbe Lösung, aus welcher beim Abdampfen blafsgelbe Prismen krystallisiren. Das Salz ist sehr leichtlöslich in Wasser, hat einen stechenden, etwas süfslich zusammenziehenden Geschmack und zerlegt sich beim Glühen unter Entwickelung von schwefliger Säure in Iridium und ein Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurde nur das relative Verhältnifs des Iridiums zum Chlor und zur schwefligen Säure bestimmt, da die Menge des Kalis schon aus der Analyse des vorhergehenden Salzes bekannt war.

1,276 Grm. wasserfreies Salz gaben :

	in 100 Theilen
0,318 Ir	= 25,00 Ir
0,798 BaO SO_3	= 17,33 SO_2
1,365 Ag Cl	= 26,47 Cl.

Obige Formel erfordert in 100 Theilen :

25,00 Ir	1233,5 Ir
16,26 SO_2	100,0 O
26,91 Cl	802,3 2 SO_2
100,00	1470,0 3 Ka
	1328,0 3 Cl
	4933,8.

2. *Verbindungen des Osmiums.*

a) Das Kaliumosmiumchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur von der schwefligen Säure nicht verändert. Uebergiefst man das feingeriebene Salz mit möglichst starker, wässeriger, schwefliger Säure, so löst sich weniger von dem Salze darin auf, als in destillirtem Wasser; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so erfolgt eine theilweise Zersetzung; sie färbt sich dunkelgrün von dem sich ausscheidenden schwarzen Osmiumoxyde und filtrirt man hierauf die heifse Flüssigkeit, so krystallisirt nach dem Erkalten unverändertes Kaliumosmiumchlorid heraus. Erhitzt man hingegen eine Lösung dieses Salzes mit schwefligsaurem Kali, so färbt sie sich anfangs dunkel, später hellrosenroth und wird zuletzt fast farblos; zugleich fällt ein weifser, pulverförmiger Niederschlag heraus, welcher gesammelt und gut ausgewaschen, das doppeltschwefligsaure Osmiumoxydul mit schwefligsaurem Kali darstellt. Man erhält dieses Salz in reichlichster Menge, und seine Darstellung gelingt besser, als die der ähnlichen Verbindungen anderer Platinmetalle.

Seine Formel ist : 3 KO SO_2 + OsO 2 SO_2 + 5 aq. Es stellt ein leichtes, magnesiaähnliches, weifses, schwach in's Rosenrothe schielendes Pulver dar, welches aus zarten, kleinen, schuppenförmigen Krystallen besteht. Es ist sehr schwerlöslich in Wasser und hat fast keinen merklichen Geschmack, übrigens verhält es sich ganz so wie das Iridiumsalz, mit dem Unterschiede, dafs es in der Hitze bei 180° C. schon zerlegt und

schmutzigviolett von Farbe wird, während das Iridiumsalz, ohne zerlegt zu werden, eine starke Hitze vertragen kann.

Die Analyse dieses Salzes liefs sich auf ähnliche Weise bewerkstelligen, als die der Iridiumsalze. Beim Bestimmen der schwefligen Säure, als ich das Salz mit salpeterhaltigem Natron oxydirte, erhielt ich eine Masse, welche sich fast vollständig mit rosenrother Farbe in Wasser löste (es war osmigsaures Kali gebildet worden). Aus dieser Lösung liefs sich die Schwefelsäure und das Chlor auf die gewöhnliche Weise fällen, ohne dafs das gelöste Osmium sich mit den Niederschlägen verband. Da man bei dieser Arbeit sehr von den Dämpfen der Osmiumsäure belästigt wird, so ist es von Interesse, ein Gegenmittel gegen die energischen Wirkungen dieser Säure zu kennen. Ein solches Mittel ist Schwefelwasserstoff. Haucht man von diesem Gase etwas ein, so ist sogleich der heftigste Reiz spurlos verschwunden, doch wirkt dieses Gas nur gleich nach der Vergiftung, später ist seine Wirkung unbedeutend.

1,000 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben :

	in 100 Theilen
0,221 Os	= 22,10 Os
0,574 KO SO_3	= 30,95 KO.

1,000 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben :

0,223 Os	= 22,30 O
0,580 KO SO_3	= 31,35 KO.

1,000 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben :

1,304 BaO SO_3 = 35,76 SO_3.

Obige Formel fordert in 100 Theilen :

21,90 Os	1244,5	Os
31,14 KO	100,0	Os
	1770,0	3 KO
35,20 SO_3	2005,0	5 SO_3
	562,5	5 HO
	5682,0.	

b) *Doppeltschwefligsaures Osmiumoxydul mit Chlorkalium:*

$$3\,KCl + OsO + 2\,SO_2$$

Diese Verbindung erhält man beim Behandeln des obigen Salzes mit Salzsäure, als ein braunrothes, krystallinisches Salz von scharfem Geschmack und leichter Löslichkeit.

1,002 Grm. des wasserfreien Salzes gaben:

	in 100 Theilen
0,251 Os	= 25,00 Os
0,670 KO SO_3	= 29,38 K.

1,004 Grm. des wasserfreien Salzes gaben:

0,610 BaO SO_3	= 16,40 SO_2
1,081 Ag Cl	= 26,75 Cl.

Obige Formel fordert in 100 Theilen:

25,06 Os	1244,5 Os
29,76 K	100,0 O
16,16 SO_2	802,3 2 SO_2
26,85 Cl	1470,0 3 K
	1328,0 3 Cl
	4944,8.

3. *Platinverbindungen.*

Das Platinchlorid wird bekanntlich von der schwefligen Säure unter Rothfärbung zu Chlorür reducirt, läfst man die reducirte Flüssigkeit, welche freie schweflige Säure enthält, längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich, wird anfangs gelb und zuletzt farblos. Hierbei wird ohne Zweifel schwefligsaures Platinoxydul gebildet. Sättigt man die entfärbte Flüssigkeit mit Kali, so nimmt sie wieder eine hellgelbe Farbe an, und aus der eingeengten Lösung krystallisirt zuerst schwefelsaures Kali und dann ein Gemenge von Salzen, unter denen sich eine eigenthümliche Platinverbindung befindet, deren Reindarstellung mir bis jetzt nicht gelungen ist, da sie leichtlöslich und schwer von Beimen-

gungen des Chlorkaliums und schwefligsauren Kalis zu trennen ist. Läfst man dieses Salz, welches sich anfangs leicht in Wasser löst, einige Zeit an einem warmen Orte stehen, so zerfällt es beim Wiederauflösen in ein weifsgelbes, schwerlösliches und in ein gelbes krystallisirbares Salz. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindungen bin ich noch nicht im Reinen, so viel ist aber gewifs, dafs das weifse, schwerlösliche Salz zu der Categorie der eben beschriebenen Folge gehört. Diesen Gegenstand werde ich nächstens wieder aufnehmen.

Das Kaliumplatinchlorid ist eben so schwerlöslich und unveränderlich in der schwefligen Säure, bei gewöhnlicher Temperatur, als das Osmiumsalz. Erhitzt man hingegen die Platinverbindung mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali, so löst sich das Platinsalz, wenn gleich etwas schwierig, in der Flüssigkeit, welche farblos wird. Beim Verdampfen scheidet sich ein weifser Niederschlag aus.

Diese Substanz ist das *doppeltschwefligsaure Platinoxydul mit schwefligsaurem Kali*: $3\,KO\,SO_2 + PtO\,2\,SO_2 + 2\frac{1}{2}$ aq. — Sie ist dem Osmiumsalze sehr ähnlich, schwerlöslich, fast geschmacklos, nur schwerer als jenes und enthält nur halb so viel Wasser. Gegen Salzsäure verhält sie sich anders, als die vorhergehenden Salze, denn die schweflige Säure wird gänzlich ausgetrieben und sie verwandelt sich in Kaliumplatinchlorid.

1,006 Grm. wasserfreies Salz gaben:
0,248 Pt
0,650 KO SO_3.

0,719 Grm. wasserfreies Salz gaben:
0,185 Pt
0,462 KO SO_3.

1,054 Grm. wasserfreies Salz gaben:
0,254 Pt
1,520 BaO SO_3

in 100 Theilen
24,25 Pt
= 34,50 KO
39,77 SO_2.

Die Formel des Salzes fordert in 100 Theilen :

24,10 Pt
34,84 KO
39,26 SO_2.

4. *Rutheniumverbindungen.*

Die schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf das Kaliumrutheniumsesquichlorür ein. Uebergiefst man das gepulverte Salz mit jener Säure, so wird fast nichts darin gelöst, nur nimmt das Salz auf der Oberfläche eine isabellgelbe Farbe an. Erhitzt man eine Lösung jenes Salzes mit schwefligsaurem Kali, so entfärbt sie sich nicht, wie es bei den anderen Chloriden geschieht, sondern sie nimmt eine mehr rothe Farbe an, und aus der Flüssigkeit scheidet sich ein wenig eines isabellgelben Niederschlages in Pulverform aus. Beim Abdampfen zur Trockene, Wiederauflösen und abermaligem Abdampfen, schlägt sich noch etwas von diesem Präcipitate nieder; die Flüssigkeit bleibt stets stark orangefarben tingirt. Wenn man das Abdampfen und Wiederauflösen sehr oft wiederholt, erhält man zuletzt einen fast weifsen Niederschlag, der höchst wahrscheinlich mit den weifsen Salzen der übrigen Platinmetalle gleiche Zusammensetzung hat. Ich hatte nicht Ruthenium genug, um diesen Körper in gehöriger Menge zur Analyse darzustellen.

Auch von der isabellgelben Verbindung erhielt ich nur sehr wenig, ungefähr 1 Grm.; allein diese geringe Ausbeute war hinreichend, um mich von der Zusammensetzung dieses Körpers zu überzeugen, welche von der jener Salze abweicht, indem sie durch die Formel :

$$KO\ SO_2 + RuO\ SO_2$$

ausgedrückt werden kann, denn :

0,428 Grm. wasserfreie Substanz gaben :

	in 100 Theilen
0,125 Ru	= 29,21 Ru
0,218 KO SO_3	= 27,54 KO.

0,482 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

0,142 Ru	= 29,46 Ru.
0,670 BaO SO_3	= 38,24 SO_3.

Die obige Formel verlangt:

30,37 Ru	651,0 Ru
27,52 KO	100,0 O
37,40 SO_2	590,0 KO.
	802,3 SO_3.

Das Verhalten der Chloride des Rhodiums und Palladiums zur schwefligen Säure, konnte ich wegen Mangel an einer gehörigen Menge Materials nicht untersuchen.

Beobachtungen über den Harn und das Blut diabetischer Kranken;

von *J. Fonberg*,
Professor der Chemie in Kiew.

Bei Gelegenheit der Untersuchung von diabetischem Harn, die vor vielen Jahren vorgenommen wurde, war ich sehr erstaunt, dafs es mir nicht gelang, die geringsten Spuren von Alkohol durch Destillation des gegohrnen Harns zu erhalten, obgleich es schien, dafs eine wirkliche alkoholische Gährung eingetreten war und über den Zuckergehalt des Harns nicht der geringste Zweifel Statt finden konnte. Ich vermuthete daher, dafs irgend ein Stoff vorhanden war, der die Gährung beschleunigte und die Oxydation des Alkohols begünstigte. Diese Annahme schien mir um so wahrscheinlicher, da der gegohrne

Harn eine viel stärkere saure Reaction besafs, als der frische. Der Zustand unserer damaligen Kenntnisse erlaubte nicht eine andere Annahme, denn die Beobachtung wurde im Jahr 1824 angestellt, wo die Erfahrungen über den Act der Gährung noch sehr gering waren. Im Laufe dieses Jahres hatte ich Gelegenheit, dieselbe Thatsache zu beobachten, wenn auch mit geringerem Erstaunen, doch wenigstens mit einiger Hoffnung, diese Anomalie erklären zu können.

Da ich aus diefsmal nicht das geringste Anzeichen der Gegenwart von Alkohol in dem gegohrnen diabetischen Urin erhalten konnte, so stellte ich mir die Aufgabe, den Gang der Gährung genau zu verfolgen und die gasförmigen und flüssigen Producte zu sammeln. Ich beobachtete hierbei folgende constante Erscheinungen.

Erstens hatte die Temperatur keinen Einfluſs auf die Art der Gährung, noch auf die Producte, obgleich eine hohe Temperatur dieselbe beschleunigte, eine niedere sie verzögerte; doch waren bei 15° sowohl wie bei 30° oder 35° die Erscheinungen vollkommen dieselben, mit Ausnahme, dafs in dem ersten Falle die Gährung nach Verlauf von vier Wochen bei 15 Liter Urin ihr Ende erreichte, in dem letzteren aber nur fünf bis sechs Tage dauerte.

Zweitens ging die freiwillige Zersetzung des frischen Harns mit derselben Leichtigkeit an offener Luft, wie in einer mit Quecksilber abgesperrten Flasche vor sich, mit dem einzigen Unterschied, dafs in dem ersteren Falle, nach mehr oder weniger langer Zeit, sich stinkende Fäulnifs zeigte, welche in dem zweiten durchaus nicht eintrat.

Drittens trat die Gährung mit derselben Leichtigkeit freiwillig ein, als auf Zusatz von Bierhefe und das Aussehen der gährenden Flüssigkeit, sowie ihre anderen Eigenschaften, waren in beiden Fällen vollkommen identisch.

Viertens begann der im frischen Zustande vollkommen

klare und beinahe ungefärbte Urin nach 24 Stunden sich zu trüben und wurde immer weifser. Unter dem Mikroscope zeigte er dann eine Menge von kleinen durchsichtigen Kugeln, die gröfstentheils rund und den Hefekügelchen ähnlich, sich weder in Alkohol noch in Aether, ja selbst nicht in verdünnten Säuren oder Alkalien lösen liefsen. In den zur Aufnahme des Harns bestimmten Gefäfsen trat diese Trübung, wenn sie nicht sorgfältig gereinigt waren, schon nach Verlauf einer halben Stunde ein, und in jedem Falle schwammen nach zwei oder drei Wochen weifse Flocken in der Flüssigkeit, ohne dafs ein Absatz vorhanden war. Ich versuchte öfters, die Natur der Substanz aufzufinden, welche bei der freiwilligen Zersetzung des Harns als Ferment diente und sich nach und nach in Form von weifsen Kügelchen abschied, aber es war mir nicht möglich, sie im reinen und frischen Zustande abzuscheiden. Weder durch Kochen noch durch Salpetersäure, Sublimat oder Gerbstoff, wurde sie niedergeschlagen. Der Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure nahm ihr vollkommen die Fähigkeit, die Gährung einzuleiten, während im Gegentheil etwas Alkali die Wirkung beschleunigte, wobei zugleich ein flockiger Absatz sich bildete. Selbst nachdem die saure Reaction des frischen Harns vollkommen mit Alkali neutralisirt war, konnte weder durch Kochen noch durch Sublimat oder andere Reagentien die Gegenwart von Albumin aufgefunden werden. Ich glaube auch nicht, dafs die im diabetischen Harn enthaltene stickstoffhaltige Substanz, die bei der Zersetzung als Ferment wirkt, albuminartig ist, um so weniger, da ihre Lösung in Kalilauge, mit weinsaurem Kupferoxyd versetzt, bei wiederholt angestellten Versuchen nie jene lebhaft violette Farbe zeigte, welche in diesem Falle Albumin hervorbringt.

Ich mufs dem Vorhergehenden hinzufügen, dafs ich leicht der Gährung Einhalt thun konnte; durch einfaches Kochen der frischen Flüssigkeit und durch Wiederholung desselben alle drei oder vier Tage, konnte ich an der Luft und bei einer

Temperatur von 15 — 20° die Flüssigkeit länger als einen Monat im anfänglichen Zustande erhalten.

Die bei dieser Gährung sich entwickelnden Gase betrugen mehr als das Volum des Urins; sie waren stets dieselben und bestanden zu Anfang aus 1 Vol. Kohlensäure auf 2 — 2½ Vol. reines Wasserstoffgas, wenn man auf das von der Flüssigkeit zurückbehaltene keine Rücksicht nahm, später, besonders gegen Ende der Gährung, waren auf 1 Vol. Kohlensäure ¾ — ½ Vol. Wasserstoff vorhanden.

Zur Zeit, wo die Gährung ihr Ende erreichte, hörte die Gasentwickelung vollständig auf, obgleich die Flüssigkeit selbst nach Verlauf mehrerer Tage nicht klar wurde und immer das milchige Aussehen behielt, welches sie früher zeigte. Dieser Umstand bewirkte, dafs ihre Filtration sehr langsam vor sich ging und dafs die Falten des Filters nach dem Trocknen fest zusammengeleimt waren. Der starke und durchdringende Geruch der Flüssigkeit war nichts weniger als rein, er war im Gegentheil vollkommen ranzig. Sie reagirte sauer. Eine Auflösung von weinsaurem Kupferoxyd in Kalilauge, sowie andere Reagentien, liefsen keine Spur von Zucker erkennen, der hiernach im Verlaufe der Gährung vollkommen zerstört seyn mufste. Andererseits gab die Flüssigkeit mit Kalilauge reichlich Ammoniak aus und änderte ihren ursprünglichen Geruch jedesmal vollständig, wenn man sie mit einem Ueberschufs von Alkali versetzte. Der im frischen diabetischen Harn enthaltene Harnstoff war gänzlich verschwunden.

Es war mir daher klar, dafs die Gährung des diabetischen Harns nicht allein sich auf den Zucker, sondern auch auf den Harnstoff erstreckt, indem schwach saure Ammoniaksalze entstehen, von denen das buttersaure sich durch seinen Geruch zu erkennen gab. Durch einfache, ziemlich weit getriebene Destillation, liefs sich die saure Reaction und der ranzige Geruch der Flüssigkeit nicht entfernen. Man mufste Weinsäure zusetzen und bis zur

Syrupconsistenz abdestilliren, um der Flüssigkeit den Geruch zu nehmen. Es ist überflüssig zu bemerken, dafs bei Zusatz von Weinsäure kein Aufbrausen Statt fand, da kohlensaures Ammoniak nicht mehr vorhanden seyn konnte.

Das Destillat wurde mit Kalk digerirt, bis der ranzige Geruch verschwunden war, darauf filtrirt und abgedampft und durch Zersetzung mit Weinsäure die Buttersäure daraus dargestellt.

Der vorhin erwähnte Rückstand in der Retorte enthielt viele Ammoniaksalze, und in der Voraussetzung, dafs er Milchsäure enthalten könne, welche Säure so häufig in dem diabetischen Harn gefunden worden ist, habe ich ihn mittelst Thierkohle entfärbt, filtrirt und bis beinahe zur Trockne verdampft. Beim Kochen mit Alkohol blieb eine beträchtliche Menge von Substanz ungelöst zurück; die Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen gab eine röthliche Flüssigkeit, die reichlich durch Oxalsäure getrübt wurde. Da sie aber gleichzeitig mit salpetersaurem Silberoxyd einen bedeutenden Niederschlag gab, habe ich sie in einer Retorte mit Oxalsäure gekocht. Nach dreimaliger Destillation blieb mir so eine Flüssigkeit, die weder mit salpetersaurem Silberoxyd, noch mit Oxalsäure einen Niederschlag gab, zugleich aber auch keine saure Reaction besafs, so dafs alle mit Kalk verbunden gewesene Säure sich bei wiederholter Destillation mit Oxalsäure verflüchtigt hatte. Um zu sehen, ob nicht Essigsäure bei der Destillation übergegangen war, habe ich das ganze Destillat mit Natron gesättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand an der Luft geglüht. Es blieb eine weifse Substanz, die aus Chlornatrium bestand und durchaus keine alkalische Reaction besafs, so dafs also keine organische Säure darin vorhanden war.

Zum Schlusse will ich noch zufügen, dafs die Gegenwart des Harnzuckers auf die freiwillige Zersetzung des Urins solchen Einflufs hat, dafs der normale Harn auf Zusatz von einer

gewissen Menge dieses Zuckers, sogleich die Fähigkeit erlangt, nach Art des wirklichen diabetischen Harns zu gähren und anstatt alkalischer Ammoniaksalze, sauer reagirendes, buttersaures Ammoniak erzeugt. Dieselbe Erscheinung tritt bei Zusatz von aus Stärke und Schwefelsäure dargestelltem Traubenzucker ein.

Ich füge noch einige Worte über den Urin im Ganzen zu, welchen ich zu verschiedenen Perioden der Krankheit untersuchte.

Im Allgemeinen wechselte die Menge des im Zeitraum von 24 Stunden gelassenen Harns beträchtlich, doch fand nie eine plötzliche Vermehrung oder Verminderung Statt.

Im Anfange der Krankheit eines vierzehnjährigen Knaben stieg sie bei rein animalischer Kost auf 10 Liter, hierauf, zu der Zeit, wo man zu rein vegetabilischer Kost überging, nahm sie allmälig bis auf 4 Liter ab, ohne ihre frühere Menge zu erreichen, und während der letzten sechs Wochen, bis zum Abgang des Kranken aus der Klinik, betrug der Harn beinahe unveränderlich 2½ Liter, einerlei, bei gemischter oder vegetabilischer Diät. Ungeachtet dieser Aenderungen und bei mehrfach geänderter, therapeutischer Behandlung, war die Natur des Harns nicht merklich verschieden. Sein Aussehen, seine Zusammensetzung, blieben immer dieselben, und was mich am meisten überraschte, selbst von normalem Harn fand mit Ausnahme des Zuckergehalts und der gröfseren Wassermenge, in dem relativen Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile keine Verschiedenheit Statt. Alle Salze, welche man in dem normalen Harn gewöhnlich antrifft, fanden sich stets, Harnstoff war immer ein wesentlicher Bestandtheil; die Gegenwart von Harnsäure konnte mittelst Salpetersäure immer erkannt werden, obgleich ihre Menge höchst gering war. Die Dichtigkeit schwankte zwischen 1,0231 und 1,0088; die Reaction war immer sowohl im frischen Zustande, als nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz, sauer, obgleich 31 Centigrammen kohlensaures Natron zur Neutralisation

eines Liters Harn hinreichten. Im frischen Zustande oder nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz, konnte bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniaksalz entdeckt werden; beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelte sich aber merklich Ammoniak, ganz wie bei normalem Harn. Ich führe die bei wiederholten Analysen erhaltenen Zahlenresultate nicht an, da sie von denen des normalen Harns nicht abweichen und mir nicht von grofser Wichtigkeit für die Physiologie scheinen. Ich bemerke nur, dafs die Menge des Harnstoffs in dem im Zeitraum von 24 Stunden gelassenen Harn nicht wechselte, wohl aber die des Zuckers.

Zur Bestimmung des Harnstoffs habe ich die ältere Methode angewandt, die zwar nur annähernd, aber direct ist, nachdem ich mich zuvor durch Versuche überzeugt hatte, dafs Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewichte schnell den diabetischen Harn fällte, der nach vorhergehendem Abdampfen im Wasserbade zur Syrupconsistenz einige Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen wurde, wo er der ganzen Masse nach sich in eine körnige, bald weifse, bald röthlichgelbe Substanz verwandelte und nun mit Alkohol von 87° ausgezogen, verdampft und mit Wasser vermischt wurde. Die schuppigen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs wurden von der Lösung getrennt, und nachdem sie mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus 1 Liter Harn erhielt ich stets 1,8 — 2,0 Grm., und zwar während der ganzen Dauer der Periode, in der die Menge des Harns täglich 9 — 10 Liter betrug; in dem Mafse, als die Menge des Harns abnahm, nahm der Gehalt an Harnstoff zu, so dafs zu der Zeit, wo der Kranke in 24 Stunden 2¼ Liter Harn gab, ich aus 1 Liter Harn 7 Grm. salpetersauren Harnstoff gewinnen konnte. Ich bemerke hierbei, dafs ich öfters versuchte, durch Behandlung mit alkoholhaltigem Aether Hippursäure aus diesem Harn darzustellen, aber immer ohne Erfolg.

Den Zucker bestimmte ich aus dem Rückstand des alkoho-

lischen Auszugs nach Abscheidung des Harnstoffs. In der That widersteht derselbe, nachdem er körnig geworden, sorgfältig getrocknet und pulverisirt, der auflösenden Wirkung des kalten Alkohols in solchem Grade, dafs man ihn wiederholt damit auswaschen und so alle Extractivstoffe und zugleich beinahe sämmtliche Salze entfernen kann. Der Rückstand ist alsdann vollkommen weifs und hat nur einen so geringen Verlust an Zucker erlitten, dafs er nicht mehr als 3 — 4 pC. beträgt.

Doch habe ich, um den Versuch abzukürzen, häufig zum weinsauren Kupferoxyd in Kalilauge gelöst meine Zuflucht genommen, welches eins der sichersten Mittel ist, nicht nur zur qualitativen Auffindung, sondern auch zur quantitativen Bestimmung dieser Zuckerart. Durch die eine oder die andere dieser Methoden habe ich mich versichert, dafs in allen Perioden der Krankheit die Menge des Zuckers im Liter Harn 46½ Grm. betrug, sobald die Dichtigkeit desselben 1,0231 war, im Falle das Minimum der Dichtigkeit 1,0088 Statt fand, aber 32 Grm. im Liter Harn.

Durch zahlreiche Wiederholung der Untersuchung während des Zeitraums von zwei Monaten habe ich gefunden, dafs in Bezug auf den Harnstoff und Zucker, weder die Diät noch die Epoche der Krankheit einen Einflufs hatte. Nur in der Färbung des Harns zeigte sich ein Unterschied, sowie andererseits beim Beginne der Krankheit ein gröfserer Kochsalzgehalt vorhanden war, der die Bildung kleiner Krystalle bewirkte, die aus einer Verbindung von Kochsalz mit Zucker bestanden, vermengt mit Zuckerkrystallen; doch wurden mit dem Fortschreiten der Krankheit diese Krystalle immer seltener, und sie verschwanden vollkommen zu der Zeit, in der die Menge des Harns abnahm. Ich habe ferner nie einen Absatz von Harnsäure oder harnsauren Salzen beobachtet, und zwar nicht nur im ganzen Harn, sondern auch in dem stark abgedampften. In letzterem Falle

blieb stets ein vollkommen durchsichtiger Syrup, von dem Aussehen und dem Geruch des Honigs, der die ursprünglich saure Reaction noch besafs.

Sobald man diesem Syrup, oder auch dem frischen diabetischen Harn, einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusetzt, verschwindet dieser Geruch augenblicklich, und an seiner Stelle entwickelt sich der normale Harngeruch. Durch Neutralisiren des eingeengten diabetischen Harns mit alkoholischer Kalilösung und Glühen an freier Luft, blieb eine weifse, schmelzbare Asche von alkalischer Reaction, die mit Säuren nicht im geringsten aufbrauste.

Vielleicht wird es nicht überflüssig seyn, wenn ich einige Bemerkungen über die bei dem Erbrechen ausgegebenen Substanzen und das Blut des Kranken hinzufüge, die ich gelegentlich in der Absicht untersuchte, die Gegenwart des Zuckers darin nachzuweisen.

Die ersten dieser Substanzen wurden von dem Kranken zwei Stunden nach der Mahlzeit ausgebrochen, die ausschliefslich aus weifsem Brode bestand; ich habe dieselbe sogleich mit dem gleichen Volum Alkohol digerirt und bis zur Syrupconsistenz in einer Glasretorte *) abgedampft, dann wieder in einer kleinen Menge warmen Alkohols aufgenommen und an einem kühlen Orte der freiwilligen Krystallisation überlassen.

Es zeigten sich aber keine körnigen Krystalle von Zucker, selbst nicht nach mehreren Wochen, und die zurückbleibende dicke Flüssigkeit wog zusammen, mit einigen Tropfen von rothbraunem Oel, das auf der Oberfläche schwamm, nicht über 15 Centigramme, obgleich das Gewicht des genossenen Brodes mehr als 200 Grm. betragen hatte. Da indessen dieser Rückstand eine geringe Reaction auf Zucker mit weinsaurem Kupferoxyd in

*) Der überdestillirte Alkohol enthielt keine Spur von Salzsäure.

Kalilauge zeigte, so habe ich als Gegenprobe 200 Grm. weifsen Brodes auf dieselbe Art behandelt und dabei, mit Ausnahme der Oeltropfen, dieselben Erscheinungen erhalten. Ich mufs hieraus schliefsen, dafs die Annahme eines kräftigen Agens, das den Uebergang der Stärke in Zucker schnell bewirkt, jedes Grundes entbehrt, dafs ein solches wenigstens nicht in dem Speichel oder dem Magensafte existirt.

Ich habe ferner das Blut aus Venen, an Gewicht 72,695 Grm., eine Stunde nach der Mahlzeit, zu der Zeit untersucht, als der Kranke bei vegetabilischer Kost nur 3 Liter Harn täglich gab. Es wurde dasselbe sogleich mit seinem dreifachen Volum Alkohol von 87 pC. vermischt, geschüttelt und hierauf filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wurde von Neuem mit seinem gleichen Volum Alkohol in einem Mörser gerieben und die schwach gelblich gefärbten alkoholischen Lösungen zur Syrupconsistenz verdampft, an einem kühlen Orte sich selbst überlassen.

Das Ungelöste besafs, wie die alkoholische Lösung, eine alkalische Reaction und wog nach sorgfältigem Trocknen 13,253 Grm. Die Lösung enthielt beträchtlich weniger, nach Verlauf einiger Wochen bildeten sich darin weifse, körnige Krystalle, die nicht nur den aus dem Harn erhaltenen vollkommen ähnlich waren, sondern zugleich ganz dieselben Reactionen besafsen. Das kleinste Korn gab mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft einen schwarzen Fleck, oder gab mit weinsaurem Kupferoxyd und Kalilauge, einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul. Es kann demnach die Gegenwart von Zucker nicht bezweifelt werden. Da aber diese Körner von einer dicken gelblichen Flüssigkeit umgeben waren, habe ich sie mit einer geringen Menge von kaltem absoluten Alkohol gewaschen, um die Gegenwart von Harnstoff darzuthun. Die alkoholische Lösung gab mir aber kein Zeichen von der Gegenwart von Harnstoff; die Menge des

Zuckers habe ich mittelst weinsaurem Kupferoxyd und Kalilauge bestimmt und dabei 0,025 Grm. erhalten. Es ist demnach gewifs, dafs die Gegenwart des Zuckers in dem diabetischen Blut sich nachweisen läfst und dafs sich zugleich sein Verhältnifs zu anderen Bestandtheilen des Bluts bestimmen läfst.

Ueber einige Zersetzungsproducte der fixen Oele in Berührung mit Schwefel;

von *Th. Anderson.*

(Aus den Trans. of the Royal Society of Edinburgh vom Verfasser mitgetheilt.)

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dafs die Zersetzungsproducte der organischen Substanzen je nach den Bedingungen des Experiments und der Natur des wirksamen Agens sich ändern. Wenn wir z. B. die Einwirkung der Wärme allein beobachten, so finden wir eine Reihe von Zersetzungen, die hauptsächlich durch die Entwickelung von Kohlensäure charakterisirt sind, indem ein Theil des Kohlenstoffs sich mit allem oder einem Theil des Sauerstoffs vereinigt; und diese Wirkung wird noch bestimmter durch alle Umstände, welche die Bildung der Kohlensäure erleichtern, wie die Gegenwart einer Base, so dafs sie schon da auftreten kann, wo Hitze allein noch keine Zersetzung bewirken würde. Säuren haben eine entgegengesetzte Wirkung, indem sie in einigen Fällen die Bildung der Kohlensäure verhindern und den Sauerstoff veranlassen, sich mit dem Wasserstoff des Körpers zu vereinigen, wodurch ein

oder mehrere Atome Wasser entfernt werden, die als solche nicht in der Verbindung vorhanden waren.

In diesen besonderen Verhältnissen findet die Zersetzung auf Kosten der in der Verbindung vorhandenen Atome Statt, die anregenden Substanzen selbst nehmen keinen Theil daran; es giebt aber noch eine andere Klasse von wirkenden Substanzen, die aufserdem fähig sind, sich mit den übrigbleibenden Atomen zu vereinigen und eine neue, von dem ursprünglichen Körper abzuleitende Verbindung bilden. Die am besten untersuchten Körper dieser Klasse sind: Chlor, Brom, Salpetersäure und Ammoniak, von denen die drei ersten auf den Wasserstoff wirken, während letzteres Sauerstoff entfernt, wodurch Verbindungen entstehen, die nicht nur in rein chemischer Beziehung wichtig sind, sondern auch weil sie Licht auf die allgemeine Frage von der chemischen Constitution der Körper zu werfen scheinen. In der That ist der Hauptzweck der chemischen Untersuchung in der organischen Chemie gegenwärtig der, die Beziehungen aufzufinden, welche das einzelne Atom zu der Gruppe in der Verbindung zeigt, durch welche Kenntnifs wir zu bestimmten Schlüssen über die Art der Verbindung der Atome in einem complexen Molekül zu kommen hoffen. Beinahe sämmtliche geringe Kenntnifs, welche wir über diesen Gegenstand besitzen, rührt von der Untersuchung der Producte her, die durch die Einwirkung gewisser Agentien auf organische Körper entstehen; und es ist vollkommen klar, dafs je verschiedener die Verhältnisse und je zahlreicher die Gesichtspunkte sind, unter denen wir diese Reactionen untersuchen, um so wahrscheinlicher wir zu bestimmten Resultaten kommen werden.

Diese Betrachtungen waren es, welche mich veranlafsten, eine Untersuchung über die Einwirkung des freien Schwefels auf organische Substanzen zu untersuchen, da diese bis jetzt noch nicht studirt ist, wenn wir die sonderbaren Untersuchungen

Zeise's*) über die gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton ausnehmen, wobei mehrere merkwürdige Substanzen entstanden, deren Eigenschaften er beschrieben, ohne aber ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Die Resultate, die ich bis jetzt erhalten, sind in dem Folgenden mitgetheilt; doch müssen sie mehr als ein Anfang der Untersuchung betrachtet werden, und ich theile sie nur mit, weil es mir unmöglich ist die Zeit zu bestimmen, in der die ganze Reihe der mit so manchen Schwierigkeiten verbundenen Untersuchungen vollendet seyn wird. Nur wer sich mit solchen Versuchen selbst beschäftigt hat, kann sich einen Begriff von den zahlreichen Unannehmlichkeiten machen, die sich darbieten und von dem grofsen Verlust von Zeit und Mühe, der damit verbunden ist. In der That fühlte ich mich mehr als einmal geneigt, einen Gegenstand ganz aufzugeben, der so viel Zeit im Verhältnifs zu den Resultaten erforderte und dessen Vollendung durch den widrigen Geruch der Verbindungen noch mehr verzögert wird, indem es nicht möglich ist, anhaltend lange Zeit sich damit zu beschäftigen.

Anfangs wollte ich die Einwirkung des Schwefels auf einige der einfacheren Verbindungen untersuchen, in der Hoffnung, zu entsprechend einfachen Resultaten zu gelangen.

Meine Erwartung wurde indessen getäuscht und ich war genöthigt zu den fixen Oelen meine Zuflucht zu nehmen, auf welche, wie längst bekannt, Schwefel eine Wirkung ausübt; beim Erhitzen von Olivenöl mit Schwefel bildet sich eine gleichförmige, balsamartige Masse, welche in der Medizin unter dem Namen Schwefelbalsam angewandt wurde.

Die bei der gegenseitigen Einwirkung von Schwefel und fixen Oelen eintretenden Erscheinungen sind folgende: Beim

*) Förhandl. vid de Skandinav. Naturforsker, tredje möte p. 303.

Erwärmen schmilzt zuerst der Schwefel und bildet eine Schichte unter dem Oele; bei steigender Temperatur löst er sich nach und nach auf und bildet eine dicke, klebrige Flüssigkeit von dunkelrother Farbe. Wenn die Hitze sich der Temperatur nähert, bei der das Oel für sich eine Zersetzung erleidet, tritt eine heftige Einwirkung ein und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff in so reichlichem Mafse, dafs die zähe Masse aufschwillt und einen vielfach gröfseren Raum einnimmt. Wenn man bei dieser Temperatur die Mischung sich abkühlen läfst, so gesteht sie zu einer zähen, steifen Masse, die stark an den Fingern anklebt und einen unangenehmen schwefligen Geruch besitzt. Wenn man indessen fort erhitzt, so geht die Entwickelung von Schwefelwasserstoff weiter fort, und zugleich erscheint in der Vorlage ein Oel von eigenthümlichem widrigen Geruch nach Knoblauch, nur unangenehmer.

Bei der Untersuchung der hierbei entstandenen Producte mufsten vor Allem die wesentlichen Bestandtheile des Oels, von denen sie abstammten, bestimmt werden. In dieser Absicht untersuchte ich getrennt die Wirkung des Schwefels auf jeden seiner Bestandtheile. Ich begann mit der Stearinsäure, bei welcher der Versuch indessen zeigte, dafs keines der besonderen Producte von ihr abstammte; denn als ich Stearinsäure mit ihrem gleichen Gewicht Schwefel mischte und destillirte, entwickelten sich nur Spuren von Schwefelwasserstoff, und die Producte waren identisch mit denen, welche die Säure für sich liefert. Die widrig riechenden Oele mufsten demnach entweder von Oelsäure oder von Glycerin abstammen, und ich bereitete mir daher reine Oelsäure durch Zersetzung einer ätherischen Lösung von ölsaurem Bleioxyd. Diese Säure erlitt mit ihrem halben Gewicht Schwefel gemischt und destillirt, genau dieselbe Zersetzung wie das Oel für sich; Schwefelwasserstoff entwickelte sich in reichlicher Menge und das Destillat liefs sich von dem früher erhaltenen nicht unterscheiden. Es war mir nicht möglich, Glycerin

in hinreichender Menge zu erhalten, um die Wirkung des Schwefels auf dasselbe allein untersuchen zu können, doch müssen dieselben eigenthümlich seyn, da ich bei der Destillation des Oels mit Schwefel in keiner Periode Acroleïn bemerken konnte.

Das Destillationsproduct der Oelsäure besafs eine rothbraune Farbe, einen ekelhaften Geruch, in dem der nach Schwefelwasserstoff bemerklich war. Bei der Rectification wurde Schwefelwasserstoff entfernt und die ersten Portionen des Destillats waren vollkommen durchsichtig und farblos. Allmälig wurde dasselbe aber dunkler und die letzten Antheile wurden beim Stehen halb fest, indem sich ein weifser, krystallinischer Körper absetzte. Er wurde durch Filtriren durch Leinwand abgeschieden, stark gepreſst und durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol gereinigt, worauf er vollkommen farblos und geruchlos war. Er erschien dann in Form von perlmutterglänzenden Blättchen von saurer Reaction; er war in Wasser vollkommen unlöslich und bestand demnach nicht aus Fettsäure, von der überhaupt keine Spur unter den Producten entdeckt werden konnte, dagegen besafs er alle Eigenschaften der Margarinsäure. Diese Krystalle wurden aus Oelsäure, die zu verschiedener Zeit mit der gröfsten Sorgfalt dargestellt war, erhalten und mufsten sich während der Zersetzung gebildet haben. Um indessen hierüber ganz sicher zu seyn, destillirte ich dieselbe Oelsäure für sich und erhielt eine reichliche Menge von Fettsäure, ohne dafs die letzten Antheile des Rectificats beim Abkühlen Krystalle absetzten oder trüb wurden. Da diese feste Säure in nur verhältnifsmäfsig geringer Menge erzeugt wird und ich nicht genug Oelsäure erhalten konnte, so benutzte ich zu ihrer Darstellung in gröfserer Masse reines Mandelöl, das nach Schübler und Gasserow vollkommen frei von Margarin ist. Das von mir angewandte Oel war besonders für diese Versuche bei einer Temperatur von wenig über 0° C. bereitet, und um mir selbst zu genügen, destillirte ich einen Theil des Oels für sich selbst

und rectificirte das Product. Der letzte Theil des Destillats wurde besonders aufgefangen und setzte keine Margarinsäure ab; eben so wenig fand dieſs bei käuflichem Mandelöl Statt, das bei gelinder Wärme gepreſst wird.

Bei der Destillation des Oels mit Schwefel in gröſserem Maſsstabe, war es unmöglich, durch bloſses Mischen der Substanzen zum Ziele zu gelangen, da das Schäumen so stark war, daſs das Uebersteigen unvermeidlich schien. Nach mehreren Versuchen fand ich folgenden Apparat am passendsten.

Das Oel wurde in einen groſsen Glasballon gebracht, durch dessen Hals zwei Röhren gingen, deren eine nahe in der Mitte des Ballons endigte und an dem äuſseren Ende mit einem Kork verschlossen war, während die andere den Hals des Destillirapparates bildete und in eine tubulirte Vorlage mündete, welche durch Eintauchen in Wasser oder Eis kalt gehalten wurde. In dem Tubulus der Vorlage war eine doppelt gebogene Röhre befestigt, welche in ein Gefäſs mit Alkohol tauchte, um die flüchtigeren Substanzen, die mit dem Schwefelwasserstoff fortgerissen wurden, zurückzuhalten. Der Ballon wurde über freiem Steinkohlenfeuer erwärmt, welches schnell entfernt werden konnte, sobald die Einwirkung zu heftig wurde. Das Oel wird dann in den Ballon gebracht und darf höchstens $^1/_4$ seines Inhalts einnehmen, zugleich mit einigen kleinen Schwefelstücken, worauf man allmälig erwärmt. Sobald das Aufschäumen beginnt, nimmt man den Kork an der kleinen Röhre weg, bringt ein kleines Stück Schwefel hinein und fährt damit fort, indem man eine gleichmäſsige Einwirkung zu erhalten sucht. Ein dunkel rothbraunes Oel geht in die Vorlage über und gleichzeitig streicht ein Strom von Schwefelwasserstoff durch den Alkohol; er setzt daselbst eine gewisse Menge von Oel ab und läſst sich während der ganzen Operation zu einer 8 — 9 Zoll langen Flamme entzünden.

Die Hauptschwierigkeit bei diesem Procefs besteht in der

Regulirung der Wärme. Wenn dieselbe nachläfst, so wird der Inhalt des Ballons dickflüssig und steigt dann unvermeidlich über; dabei bewirkt aber eine zu hohe Temperatur ebenfalls eine aufserordentlich heftige Einwirkung.

Ich habe gewöhnlich mit 3 Pfund gearbeitet, deren jedes einen ganzen Tag für die Destillation erfordert, während welcher Zeit der Arbeiter nie den Apparat verlassen darf, sondern immer mit der Reguliruug des Feuers und dem Einbringen von Schwefel beschäftigt ist. Wenn eine etwa der Hälfte des Oels gleiche Menge überdestillirt ist, wird der Rückstand zähe, und gerade bei diesem Zeitpunkt springt die Retorte leicht, das Ganze fängt Feuer und brennt mit heller gelber Flamme und einem Geruch nach schwefliger Säure.

Das Product des Destillats, das ganz dem aus reiner Oelsäure gleicht, wurde rectificirt und die aus den letzten Portionen erhaltenen Krystalle ausgepreſst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie besafsen alle Eigenschaften der Margarinsäure und gaben bei der Analyse:

I. 5,275 Gran Substanz 14,558 Gran Kohlensäure und 5,919 Gran Wasser.

II. 6,358 Gran Substanz 17,578 Gran Kohlensäure und 7,212 Gran Wasser.

Demnach in Procenten:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
34 Aeq.	Kohlenstoff	75,55	75,27	75,40
34 „	Wasserstoff	12,59	12,51	12,66
4 „	Sauerstoff	11,86	12,22	11,94
		100,00	100,00	100,00.

Die Resultate stimmen demnach vollkommen mit der Zusammensetzung der Margarinsäure überein und werden ferner durch die Analyse des Silbersalzes und des Aethers bestätigt.

4,643 Gran Silbersalz lieferten 1,325 Gran Silber.

7,926 » » » 2,284 » »

berechnet	gefunden	
28,65 pC.	28,53	28,70 pC.

Der Aether wurde auf die gewöhnliche Weise durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Durchleiten von Salzsäure dargestellt.

Das erhaltene Product gab bei der Analyse :

5,596 Gran 15,662 Gran Kohlensäure und 6,399 Gran Wasser.

In 100 Theilen demnach :

	berechnet	gefunden
38 Aeq. Kohlenstoff	76,51	76,33
38 » Wasserstoff	12,74	12,70
4 » Sauerstoff	10,75	10,97
	100,00	100,00.

Diese Analysen zeigen hinlänglich, dafs die erhaltene Säure Margarinsäure war. Bei dem jetzigen Stande der Untersuchung ist es indessen unmöglich, eine rationelle Erklärung ihrer Bildung zu geben. Ihre Entstehung aus Oelsäure wurde schon von Laurent beobachtet, sie ist das erste Product bei der Oxydation mit Salpetersäure; aber die Einwirkung des Schwefels hat offenbar einen ganz verschiedenen Character und zeigt durchaus keine Analogie mit der eines Oxydationsmittels. Die Menge der Margarinsäure scheint nicht constant zu seyn, sondern wechselt mit der Schnelligkeit der Destillation und ist immer bei langsamer Einwirkung am gröfsten.

Das vor und mit der Margarinsäure destillirende Oel ist bei weitem das reichlichste Product, aber eine sehr complexe Substanz, das einige Bestandtheile in sehr geringer Menge enthält. Ich habe es defshalb für nöthig erachtet, dasselbe in grofser Menge darzustellen und hierbei das Mandelöl verlassen und Leinöl angewandt, das weit billiger ist und dieselben flüchtigen

Producte liefert. Wenn man das durch Einwirkung des Schwefels erhaltene Product vorsichtig rectificirt, so ist der erste Theil ganz durchsichtig und farblos, sehr beweglich und siedet bei 71° C. Indessen geht bei dieser Temperatur nur wenig Flüssigkeit über und das eingetauchte Thermometer steigt allmälig, ohne einen festen Siedepunkt anzuzeigen. Meine ersten Versuche zur Reinigung dieses Oels und Trennung seiner verschiedenen Bestandtheile waren ungenügend; zahlreiche Analysen des flüchtigeren Bestandtheils wurden angestellt, ohne indessen vergleichbare Resultate zu geben, obgleich alle Kohlenstoff und Wasserstoff in nahezu gleichen Aequivalenten angaben.

Folgendes sind die Details von drei derselben.

I. 4,657 Gran des flüchtigsten Oels gaben 12,688 Gran Kohlensäure und 5,127 Gran Wasser.

II. 5,504 Gran eines weniger flüchtigen Oels gaben 15,762 Grm. Kohlensäure und 6,292 Gran Wasser.

III. 4,191 Gran einer anderen Portion gaben 12,185 Gran Kohlensäure und 4,720 Gran Wasser.

In 100 Theilen gaben diese Analysen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,03	78,79	79,95
Wasserstoff	12,20	12,72	12,75.

Alle diese Oele gaben nach der Behandlung mit rauchender Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, da aber die Verbrennung keine constanten Resultate gab, so wurde keine Bestimmung vorgenommen.

Die Wirkung von Reagentien lieferte indessen befriedigende Resultate bei der Darstellung einzelner Bestandtheile. Es giebt mit Sublimat einen reichlichen weifsen Niederschlag und mit Platinchlorid eine gelbe Verbindung von etwas wechselnden Eigenschaften, je nachdem sie aus dem mehr oder weniger flüchtigen Oele dargestellt ist. Salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd geben mit der alkoholischen Lösung des

Oels nur eine schwache Trübung, und beim Sieden der Lösung werden Schwefelsilber und Blei gefällt.

Quecksilberverbindung. — Zu ihrer Darstellung in reinem Zustande wurde das Oel in Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von Sublimat zugesetzt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Aether ausgewaschen, bis alles Oel ausgezogen war, was beträchtliche Mengen von Aether erforderte. Er wurde hierauf mit viel Alkohol gekocht, der ihn zum Theil löste und die heifs filtrirte Lösung setzte beim Erkalten die Verbindung im reinen Zustande ab. Sie erscheint als weifses, krystallinisches Pulver von schönem Perlmutterglanz, das unter dem Mikroscop Krystalle von eigenthümlicher Form zeigt.

Es sind sechseitige Tafeln, an denen zwei gegenüberstehende Ecken abgerundet sind, so dafs sie Aehnlichkeit mit dem Längendurchschnitt eines Fasses haben. Sie besitzen selbst nach langem Waschen mit Aether einen etwas eckelhaften Geruch, der beim Erwärmen stärker wird, und ihr Pulver reizt die Nase. Sie sind unlöslich in Wasser, das sie nur schwierig benetzt. Sie erfordern mehrere hundert Theile siedenden Alkohols zur Lösung, der sie beim Abkühlen beinah vollständig in Krystallen absetzt. Beim Erwärmen zersetzen sie sich, unter Entbindung eines eigenthümlichen widrigen Geruchs. Die geringe Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol, macht ihre Darstellung in zur Analyse hinreichender Menge zu einer mühsamen Operation, und ich habe vergeblich nach einem besseren Lösungsmittel geforscht. Die einzige Substanz, die es in reichlicher Menge löst, ist das Steinkohlentheeröl, aber es würde die Substanz verunreinigen, indem die daraus abgesetzten Krystalle stets roth oder violett gefärbt sind. Terpentinöl löst es ebenfalls, aber nicht besser als Alkohol.

Nach wiederholtem Auflösen in Alkohol, erhielt ich genug zur Analyse, die folgende Resultate gab:

12,302 Gran im Vacuum getrocknet, gaben 6,592 Gran Kohlensäure und 3,018 Gran Wasser.

8,061 Gran mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, gaben 7,297 Gran schwefelsauren Baryt, entsprechend 12,48 pC. Schwefel.

Quecksilber und Chlor wurden zusammen bestimmt, indem ich die Substanz, mit Kalk gemischt, in eine Verbrennungsröhre brachte. Das eine Ende wurde so ausgezogen, dafs es sich abschneiden und wägen liefs, nachdem das Quecksilber hinein sublimirt war; das Chlor wurde auf die gewöhnliche Art in dem Rückstande der Röhre bestimmt.

9,958 Gran lieferten 5,976 Gran Quecksilber = 60,01 pC. und 4,310 Gran Chlorsilber = 10,67 pC. Chlor.

5,797 Gran gaben 2,409 Gran Chlorsilber = 10,25 pC. Chlor.

Diese Resultate stimmen mit der Formel :

$$C_{16}\ H_{16}\ S_5\ Hg_4\ Cl_2$$

überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
16 Aeq.	Kohlenstoff	1200,0	14,46	14,61	»
16 „	Wasserstoff	200,0	2,42	2,72	»
4 „	Quecksilber	5003,6	60,32	60,01	„
2 „	Chlor	885,3	10,67	10,67	10,25
5 „	Schwefel	1005,8	12,13	12,48	„
		8294,7	100,00	100,49.	

Es ist vollkommen klar, dafs diese Formel nicht die rationelle Formel dieser Substanz seyn kann. Im Gegentheil scheint die merkwürdige Aehnlichkeit der Eigenschaften dieser Substanz mit denen der Quecksilberverbindung von Schwefelallyl eine Aehnlichkeit in ihrer chemischen Constitution anzuzeigen, was, wie wir später sehen werden, durch die Eigenschaften der Platinverbindung unterstützt wird. Ich glaube, dafs diese Substanz eine organische Schwefelverbindung enthält, analog dem Schwe-

selallyl, und dafs ihre Formel $C_6 H_6 S_2$ ist, welche ich vorläufig mit Schwefelodmyl (von ὀδμή Geruch) bezeichnen will und dafs die rationelle Formel der Quecksilberverbindung:

$$(C_6 H_6 S_2 + Hg_2 Cl_2) + (C_6 H_6 S_2 + Hg_2 S)$$

ist, die verglichen mit der Allylverbindung:

$$(C_6 H_5 Cl + Hg_2 Cl_2) + (C_6 H_5 S + Hg_2 S_2)$$

zwei Hauptunterschiede zeigt. Es ist nämlich in ersterer Substanz die Schwefelverbindung der Basis und nicht die Chlorverbindung mit Quecksilberchlorid vereinigt, sowie Quecksilbersulfür und nicht Quecksilbersulfid in dem zweiten Glied der Verbindung. Es läfst sich indessen die Formel der Schwefelallylverbindung noch ähnlicher machen, indem man Odmyl durch $C_4 H_4 S$ darstellt, in welchem Falle die Quecksilberverbindung wird:

$$3 (C_4 H_4 S), Hg_2 S_2 + C_4 H_4 Cl + Hg_2 Cl.$$

Diese Formel ist indessen nicht mit den Reactionen in Einklang zu bringen, da sie die Gegenwart von Calomel in der Verbindung voraussetzt. Mit kaustischem Kali wird nämlich der Körper, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, augenblicklich gelb, während bei Gegenwart von Quecksilberchlorür sich schwarzes Oxydul gebildet haben müfste.

Wird ein Strom von Schwefelwasserstoff durch die in Wasser suspendirte Quecksilberverbindung geleitet, so wird sie augenblicklich schwarz, es entsteht ein eigenthümlicher Geruch, und bei der Destillation geht ein Oel über, welches auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Es ist vollkommen farblos und durchsichtig, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem ähnlich ist, den gewisse Umbelliferen beim Zerdrücken zeigen. Löst man es in Alkohol auf und versetzt es mit einer Lösung von Sublimat, so entsteht ein weifser, in warmem Alkohol löslicher Niederschlag, woraus er beim Erkalten in Krystallen anschiefst, die denen, woraus das Oel entstanden, vollkommen ähnlich sind; mit Platinchlorid giebt es einen gelben, in warmem Alkohol und Aether nur wenig löslichen Niederschlag. Dieses

Oel ist aller Wahrscheinlichkeit nach Schwefelodmyl : $C_8 H_8 S_2$, doch erlaubte die geringe Menge, in der ich es erhalten konnte, die Analyse nicht.

Platinverbindung. — Wenn eine Lösung von Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung des rohen Oels gebracht wird, so entsteht ein gelber Niederschlag, der nicht sogleich vollständig niederfällt, sondern sich einige Zeit hindurch noch vermehrt, gerade wie bei der Allylverbindung. Doch sind die Eigenschaften dieser Verbindung nicht ganz constant, sondern wechseln je nach dem angewandten Theil des Oels. Die von dem flüchtigeren Oele hat eine schöne schwefelgelbe Farbe, das weniger flüchtige giebt einen orangenen Niederschlag. Der Körper ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen wird er schwarz, es entwickelt sich ein Oel, das genau dem aus der Quecksilberverbindung erhaltenen gleich riecht und Schwefelplatin bleibt zurück, welches einer sehr hohen Temperatur bedarf, um den Schwefel vollständig zu verlieren, worauf metallisches Platin als silberweifse Masse zurückbleibt. Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird es in ein braunes Pulver verwandelt, ganz wie das unter ähnlichen Umständen vom Allyl erhaltene.

Die Analyse der gelben Verbindung hat bis jetzt noch nicht genügende Resultate gegeben. Der Platingehalt schwankte zwischen 43,1 und 49,7 pC. Ersterer wurde aus dem flüchtigsten Oele, letzterer aus dem zwischen 150 und 200° C. übergehenden Oel, mittlerer Platingehalt aus dem bei mittlerer Temperatur erhaltenen Oel gefunden. Die aus dem bei hoher Temperatur übergehenden Oele erhaltenen Resultate waren ziemlich constant; so fand ich bei verschiedenen Versuchen 49,0, 49,5, 49,7 pC. Platin, was die Gegenwart einer Verbindung von geringer Flüchtigkeit anzudeuten scheint. Der aus dem flüchtigsten Oele erhaltene Niederschlag scheint der eben beschriebenen Quecksilberverbindung zu correspondiren, und von ihr allein habe ich eine

unvollständige Analyse machen können, welche nicht hinreicht, ihre Zusammensetzung festzustellen, besonders da es unmöglich war, sich von ihrer Gleichartigkeit zu versichern. Da die Resultate sich einer der Quecksilberverbindung analogen Formel nähern, so will ich die Bestimmungen anführen.

9,155 Gran gaben 7,474 Gran Kohlensäure und 3,294 Gran Wasser.

5,701 Gran gaben 2,455 Gran Platin = 43,06 pC.

Diese Resultate nähern sich der Formel:

$$(C_8\ H_8\ S_2 + Pt\ Cl_2) + (C_8\ H_8\ S_2 + PtS).$$

		berechnet		gefunden
16 Aeq.	Kohlenstoff	1200,0	20,83	22,26
16 „	Wasserstoff	200,0	3,47	3,99
2 „	Platin	2466,6	42,84	43,06
2 „	Chlor	885,3	15,38	„
5 „	Schwefel	1005,8	17,48	„
		5757,7	100,00.	

Die Aehnlichkeit, welche diese Substanzen mit Allyl zeigen, ist sehr interessant, da es die Möglichkeit zeigt, durch künstliche Processe Substanzen hervorzubringen, die in ihrer Constitution einer so merkwürdigen Verbindung gleichen, welche kein Zersetzungsproduct ist, sondern in verschiedenen Pflanzen fertig gebildet vorkommt. Leider ist die Untersuchung dieser Substanz dadurch sehr schwierig, dafs man sie nur in ihren Verbindungen und nicht sie selbst untersuchen kann. Ein anderer bemerkenswerther Punkt ist die vollständige Aenderung der Zersetzungsproducte der Oelsäure, sobald Schwefel vorhanden; keine Fettsäure, sowie in der That keins der gewöhnlichen Producte erscheint, obgleich alle erhaltenen Producte Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten, gerade wie die gewöhnlichen Zersetzungsproducte enthalten, welchen Umstand man nach der reichlichen Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht voraussetzen konnte.

Das nach Abscheidung der Quecksilberverbindung rückbleibende Oel enthält gleichfalls Schwefel, doch habe ich dasselbe noch nicht untersuchen können und behalte dies, sowie verschiedene andere Punkte, die mit den beschriebenen Verbindungen zusammenhängen, einer späteren Mittheilung vor.

Chemische Untersuchung einiger vorzüglichen Weine des Rheingaus von dem Jahrgange 1846; nebst einigen Worten über den Werth der Weine und über Nachgährung;

von Professor Dr. *R. Fresenius*.

Die Weine, deren Analyse ich nachstehend mittheile, wurden von mir im Auftrage der Herzoglich Nassau'schen General-Domänendirection untersucht. Dieselben sind:

I. Hattenheimer
II. Markobrunner
III. Steinberger
} Durchschnitt des ganzen Ertrags der Domanialweinberge (von 1846)

IV. Steinberger, Auslese;

und wurden, unter der Leitung des Hrn. Hofkammerrath Köpp, mit der gröfsten Sorgfalt und ohne den mindesten Zusatz, nach der Methode der geschlossenen Gährung behandelt. Der Geruch und Geschmack derselben ist wunderbar angenehm.

Die Weine sind im März zur Untersuchung verwendet worden und waren demnach etwa vier Monate alt. Abgestochen waren sie noch nicht. I, II und III waren fast klar, IV noch in schwacher Gährung. Die Untersuchung erstreckte sich vor-

läufig *) auf die Hauptbestandtheile des Weins : Weingeist, Zucker, freie Säure, Gesammtextract und Wasser, und wurde in folgender Weise ausgeführt :

a) Die Quantität des Alkohols wurde durch Destillation des Weines, Rectification des Destillats unter Zusatz von etwas Kalk und Bestimmung des specifischen Gewichts bei dem gewogenen Rectificat ermittelt.

b) Die Quantität des Zuckers wurde in dem durch vorsichtiges Abdampfen erhaltenen Weinrückstand bestimmt, indem ein Theil desselben, unter Zusatz einer gewogenen Menge Hefe, in dem von Will und mir construirten Kohlensäureapparat bei 20 bis 25° C. gähren gelassen wurde. — Aus der entwichenen Kohlensäure (dem Gewichtsverlust des Apparates) ergab sich die Quantität des Zuckers mit grofser Genauigkeit, nachdem zuvor die, durch einen eigenen Versuch bestimmte, geringe Menge Kohlensäure abgezogen worden war, welche die zugesetzte Hefe unter den obwaltenden Verhältnissen an und für sich entwickelte.

c) Die freie Säure wurde nach der von Will und mir angegebenen acidimetrischen Methode bestimmt, d. h. durch Zusammenbringen einer gewogenen Menge des abgedampften Weines mit überschüssigem, doppelt kohlensaurem Natron in dem oben erwähnten Kohlensäureapparat. Man erhält durch diese Methode sehr übereinstimmende und genaue Resultate, kann aber natürlich die Mengenverhältnisse der verschiedenen organischen Säuren und sauren Salze, welche vorhanden sind

*) Bei genauer Prüfung der Methoden, welche bisher zur Bestimmung der *sämmtlichen* Bestandtheile des Weines angewendet worden sind, fand ich ohne Mühe, dafs dieselben unmöglich genaue Resultate geben können; so wird z. B. schon beim Kochen oder Abdampfen des Weines, durch Einwirkung der freien Säuren, Pektin und Gummi mehr oder minder vollständig in Zucker übergeführt.

— der Weinsäure, Aepfelsäure, des Weinsteins etc. — einzeln nicht ersehen.

d) Die Menge des Extracts im Ganzen wurde durch vorsichtiges Abdampfen gewogener Weinmengen und vollkommenes Trocknen des Rückstandes bei 100° bestimmt.

Die analytischen Daten sind nachstehend in der ersten, die specifischen Gewichte in der zweiten, die analytischen Resultate in der dritten Uebersicht zusammengestellt.

A. *Analytische Daten.*

1. *Zur Destillation verwendete Mengen.*

I.	II.	III.	IV.
408,8 Grm.	400,0 Grm.	400,0 Grm.	400,0 Grm.

2. *Erhaltene Mengen des rectificirten Destillats.*

182,75 Grm. 204,43 Grm. 206,52 Grm. 213,004 Grm.

3. *Specifisches Gewicht des rectificirten Destillats bei 15° C.*

0,9681 Grm. 0,9722 Grm. 0,9745 Grm. 0,9749 Grm.

4. *Zur Bestimmung des Gesammtrückstandes verwendete Mengen.*

50,00 Grm. 70,68 Grm. 83,112 Grm. 73,99 Grm.

5. *Erhaltene Mengen des bei 100° getrockneten Gesammtrückstandes.*

2,107 Grm. 3,66 Grm. 4,62 Grm. 7,81 Grm.

6. *Zur Bestimmung des Gehaltes an freier Säure, in abdestillirtem Zustande verwendete Mengen.*

81,23 Grm. 114,0 Grm. 138,52 Grm. 112,32 Grm.

7. *Ausgetriebene Kohlensäure aus doppelt-kohlensaurem Natron.*

0,265 Grm. 0,350 Grm. 0,405 Grm. 0,280 Grm.

8. *Zur Bestimmung des Zuckergehaltes in abdestillirtem Zustande verwendete Mengen.*

32,50 Grm. 27,36 Grm. 33,24 Grm. 26,904 Grm.

9. *Bei der Gährung entwichene Kohlensäure, nach Abzug von 0,055 Grm. für die aus 20 Grm. Hefe entwickelte Kohlensäure.*

0,569 0,605 0,730 1,135.

B. *Specifisches Gewicht bei 15° C.*

I.	II.	III.	IV.
0,9959	1,0012	1,0070	1,0323.

C. *Analytische Resultate in Gewichtsprocenten.*

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	85,079	83,681	84,384	78,275
Extract im Ganzen . . .	4,214	5,178	5,559	10,555
Wasserfreier Traubenzucker	3,580	4,521	4,491	8,628
Freie Säure, ausgedrückt als freie Weinsäure ($\overline{T}$, HO)	0,556	0,533	0,497	0,424
Alkohol	10,707	11,141	10,067	10,170.

Aus diesen Angaben findet sich, dafs der Most vor der Gährung folgende Zuckermenge enthalten haben mufs :

a) *Zucker, wasserfrei berechnet :*

$(C_{12}\ H_{12}\ O_{12})$.

I.	II.	III.	IV.
24,52 pC.	26,25 pC.	24,12 pC.	28,46 pC.

b) *Zucker, krystallisirt berechnet :*

$(C_{12}\ H_{12}\ O_{12} + 2\ aq.)$

26,97 pC. 28,87 pC. 26,53 pC. 31,31 pC.

Da nun die von Kennern beurtheilte relative Güte der fraglichen Weine von I nach IV zunimmt, so lassen sich aus den obigen Angaben folgende Schlüsse ableiten :

1. *Die Güte eines Weines ist um so gröfser :*
   a) je geringer sein Gehalt an freier Säure;
   b) je gröfser sein Gehalt an Zucker;
   c) je gröfser sein Gehalt an Extract.

2. *Die Menge des Weingeistes ist in Bezug auf Güte bei an und für sich ähnlichen Weinen nicht von entscheidendem Einfluſs.*

3. *Aus dem specifischen Gewichte eines Weines läſst sich wenig abnehmen.*

Dafs die Güte eines Weines sich aus den mitgetheilten Angaben *allein* immer noch nicht mit Gewifsheit ergiebt, indem sie durch die geschmack- und geruchgebenden flüchtigen Substanzen (welche sich der chemischen Bestimmung bei Anwendung geringerer Weinmengen, ihrer unbedeutenden Quantität wegen, stets entziehen) hauptsächlich mit bedingt wird, bedarf kaum der Erwähnung.

Vergleicht man den Zuckergehalt der Moste, welche die untersuchten Weine geliefert haben, so findet man grofse Unterschiede. Es könnte demnach auffallend erscheinen, dafs der Weingeistgehalt der Weine sich fast gleich zeigt, während es doch auch an Ferment nicht fehlte; wie sich daraus auf's gewisseste ergab, dafs die in Flaschen aufbewahrten Weine im Keller liegend, mit dem wärmeren Wetter auf's Neue in Gährung kamen und jetzt (im Anfange Juli) alle moussirend sind. Dieselbe Erscheinung (Nachgährung) wird bekanntlich auch bei den in Fässern lagernden Weinen stets beobachtet. Das Auffallende dieser Thatsache schwindet jedoch, wenn man folgendes in's Auge fafst :

Eine in Gährung befindliche Zuckerlösung gährt fort, entweder :

a) bis aller Zucker zersetzt ist, oder

b) bis kein Ferment mehr vorhanden, oder

c) bis eine Hemmung eintritt.

Eine solche aber kann erfolgen:

1) durch Temperaturerhöhung oder -Erniedrigung;

2) durch Bildung einer geeigneten Menge Weingeist.

Da nun aber die zur Hemmung der Gährung erforderliche Menge Weingeist abhängig ist von der Temperatur, so werden, bei gleichem Wärmegrade, gährende Moste, respective Weine, alle dann in der Gährung unterbrochen, wenn sich in jedem eine Weingeistmenge gebildet hat, welche bei der herrschenden Temperatur die Gährung zu hemmen vermag; demnach müssen sämmtliche Weine nahezu gleichen Alkoholgehalt zeigen, wenn auch die Zucker- und Fermentmengen in den einzelnen sehr verschieden sind. Erhöht sich nun aber bei Eintritt wärmeren Wetters die Temperatur des Weins, so muſs nothwendig die Gährung wieder eintreten, weil ja die vorhandene Weingeistmenge nur bei der früheren niedrigeren Temperatur die Hemmung der Gährung zu bewirken vermochte, und sie muſs fortdauern, bis die Alkoholmenge so bedeutend geworden, daſs sie auch bei der nunmehrigen höheren Temperatur gährungshemmend wirkt.

Auch die wiederholte Nachgährung und die, welche zuweilen bei älteren Weinen eintritt, findet in dem Angegebenen eine ganz befriedigende Erklärung, wenn man annimmt, daſs sich der Weingeistgehalt der Weine bei längerem Liegen allmälig vermindert, indem seine Bestandtheile theilweise zur Bildung verschiedener Aethylverbindungen (Weinsteinsäure-, Aepfelsäure- etc. Aether) dienen, wie dieſs in hohem Grade wahrscheinlich ist (Versuche sind darüber nicht angestellt); denn Nachgährung muſs ja immer wieder eintreten (so lange noch Zucker und Ferment vorhanden ist), sobald der Wein eine

Temperatur erreicht, die über derjenigen liegt, bei welcher die vorhandene Alkoholmenge die Gährung zu hemmen vermag.

Hieraus ergiebt sich der Vortheil kühler Weinkeller oder gar solcher, welche mit Wasserleitung versehen sind und im heifsesten Sommer ein künstliches Abkühlen der Fässer gestatten, wie solches in dem Herzoglichen Cabinetskeller zu Eberbach der Fall ist.

Analyse des Schwerspaths von Naurod im Herzogthume Nassau; nebst einigen Andeutungen betreffend eine nothwendige und rationelle Correction bei Anwendung gewisser analytischer Methoden;

von *Demselben.*

Bei Naurod im Amte Wiesbaden findet sich Schwerspath in reichlicher Quantität, dessen technischer Benutzung (als Farbe, als Zusatz zu Bleiweifs etc.) der Umstand im Wege steht, dafs sein Pulver durchscheinend ist und somit nicht deckt. Der genannte Schwerspath kommt in derben Massen von körnigem Gefüge vor, ist durchscheinend, von grau- oder bläulichweifser Farbe und zeigt Permutterglanz. Vor dem Löthrohr plötzlich und stark erhitzt, decrepitirt er nicht, oder nur sehr schwach. Im Uebrigen zeigt er die bekannten Eigenschaften.

Bei Mittheilung des Gangs der Analyse werde ich Gelegenheit haben zu zeigen, wie man durch eine, auf experimentelle Erfahrungen begründete, Correction, die Präcision an und für sich genauer Scheidungsmethoden bedeutend zu steigern im Stande ist.

I. *Bestimmung des Wassers.*

1,6520 Grm. des lufttrockenen Minerals gaben geglüht 0,0013 Grm. Wasser = 0,08 pC.

II. *Aufschliefsung.*

1,5863 Grm. des lufttrocknen Minerals wurden mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Masse mit Wasser erhitzt und der darin unlösliche Rückstand durch Filtriren und Auswaschen von den löslichen Salzen befreit.

III. *Bestimmung des Eisens.*

Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung, nach Verjagung der Kohlensäure, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag (Eisenoxydhydrat) nach dem Auswaschen bei Luftabschlufs, geglüht. Das erhaltene Eisenoxyd betrug 0,0047 Grm. = 0,29 pC.

IV. *Bestimmung des Baryts.*

Das vom Eisenoxydhydrat getrennte Filtrat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschufs versetzt, das entstandene Kieselfluorbarium nach längerem Absitzen abfiltrirt, der Niederschlag, so lange nöthig, mit Vorsicht ausgewaschen, getrocknet, durch Behandeln mit reiner Schwefelsäure und Glühen in schwefelsauren Baryt übergeführt und gewogen.

	Grm.
Die Quantität desselben betrug	1,3792

Da aber das Kieselfluorbarium in Wasser keineswegs unlöslich ist, so würde durch Vernachlässigung des im Filtrat und Waschwasser enthaltenen Theils eine beträchtliche Ungenauigkeit herbeigeführt. Die Quantität des Filtrats und Waschwassers betrug nämlich

	Grm.
Transport	1,3792
183 Grm. Da nun 1 Thl. Kieselfluorbarium in 3800 Thln. Wasser löslich ist*), so blieben in den 183 Grm. 0,048 Grm. Kieselfluorbarium gelöst, welche, berechnet auf schwefelsauren Baryt, der oben direct erhaltenen Quantität zur Erzielung eines genauen Resultats zugefügt werden müssen. Sie entsprechen	0,0400
Summa	1,4192

schwefelsaurer Baryt = 89,47 pC.

V. *Directe Bestimmung des Strontians.*

Die vom Kieselfluorbarium getrennte Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Strontians mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Quantität des erhaltenen Niederschlags betrug nach dem Glühen 0,0400

Da aber der schwefelsaure Strontian in Wasser ebenfalls nicht ganz unlöslich ist, so mufs die im Filtrat und Waschwasser befindliche Menge der obigen hinzugefügt werden. Die Menge des Filtrats und Waschwassers betrug 257 Grm.

1 Thl. schwefelsaurer Strontian erfordert nur 6900 Thle. reines und etwa 12000 Thle. schwefelsäurehaltiges Wasser**). Da nun das Filtrat und ein Theil des Waschwassers in die Kategorie des letzteren, der gröfsere Theil des Waschwassers hingegen in die des ersteren gehören, so nimmt man als Anhaltspunkt zur Correction am richtigsten das arithmetische Mittel zwischen 6900 und 12000, nämlich

*) Vergl. meine Anleitung zur quantitativ. chem. Anal. Versuch Nr. 14, S. 461.

**) Vergl. in oben genanntem Buche Vers. 16 und 17 S. 462.

	Grm.
Transport	0,0400
9420. Somit enthielten obige 257 Grm.	0,0291
Summa	0,0691

schwefelsauren Strontian.

Da aber der in Lösung übergegangene Baryt durch die Schwefelsäure ebenfalls gefällt und mit dem schwefelsauren Strontian gewogen wurde, so mufs von dieser Summe wieder die Quantität dieses schwefelsauren Baryts, die wir in IV. kennen gelernt haben, mit 0,0400 abgezogen werden und somit bleibt ebenfalls für schwefelsauren Strontian 0,0291 = 1,83 pC.

VI. *Bestimmung der Kieselsäure.*

Das von den kohlensauren alkalischen Erden getrennte Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt, abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser behandelt und der ungelöst bleibende Niederschlag, Kieselsäure, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Ihre Menge betrug 0,1292 Grm. = 8,15 pC.

VII. *Bestimmung der Schwefelsäure und indirecte Bestimmung des Strontians.*

In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure auf bekannte Art mittelst Chlorbariums bestimmt. Es wurden erhalten schwefelsaurer Baryt 1,4570

Diese Bestimmung liefert den Beweis, dafs die oben angewendeten Correctionen keine willkürlichen, sondern wohlbegründete waren. Denn zieht man von dem aus der Schwefelsäure erhaltenen, schwefelsauren Baryt den oben aus dem Baryt erhaltenen mit 1,4192 ab, so bleibt 0,0378,

welche entsprechen 0,0297 Grm. oder 1,87 pC. schwefelsaurem Strontian, während oben 1,83 pC. erhalten wurden. Das Mittel beider Bestimmungen ist somit 1,85 pC.

VIII. *Zusammenstellung.*

Der untersuchte Schwerspath besteht demnach in 100 Theilen aus :

Schwefelsaurem	Baryt	89,47
»	Strontian	1,85
Kieselsäure		8,15
Eisenoxyd		0,29
Wasser		0,08
		99,84.

Er unterscheidet sich somit hauptsächlich durch seinen beträchtlichen Gehalt an Kieselsäure von den gewöhnlichen Schwerspathen, und hierin ist auch offenbar sein abweichendes physikalisches Verhalten begründet.

Ueber die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren;

von *Alexander Crum.*

Bei der grofsen Wichtigkeit, welche die quantitativen Untersuchungen der verschiedenen physiologischen Vorgänge in der letzten Zeit gewonnen haben, möchte es wohl nicht ohne Interesse seyn, die auflösende Kraft der verschiedenen, bei der Verdauung möglicher Weise vorkommenden Säuren auf Bestandtheile der Nahrungsmittel näher kennen zu lernen. Die paar

Versuche, deren Resultate ich hier mitzutheilen habe, beschränken sich zwar auf die Auflösungsfähigkeit verschiedener Säuren auf die Knochenerde; sie möchten aber doch in dieser Richtung einen kleinen Beitrag bilden. Sie wurden auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Prof. v. Liebig, angestellt.

Der dreibasisch-phosphorsaure Kalk wurde nach den Vorschriften von Berzelius durch Eintröpfeln eines Gemenges von wässerigem, phosphorsaurem Natron mit Ammoniak, in einer Auflösung von Chlorcalcium dargestellt.

Die verdünnten Säuren, deren ich mich bediente, bestanden aus 1000 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. wasserfreie Säure.

Folgende Methode wurde gebraucht, um die Säuren von diesem Concentrationsgrade zu erhalten.

In einer bestimmten Quantität eines beliebigen Gemisches von Säure und Wasser wurde der procentische Säuregehalt nach Will's Methode bestimmt. Zum Beispiel diene folgendes:

100 Thle. verdünnte Schwefelsäure enthielten 26,5 wasserfreie Schwefelsäure, folglich entspricht 1 Thl. wasserfreier Schwefelsäure 3,77 Thln. der angewandten Säure; das Verhältnifs von 1 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure zu 1000 Aeq. Wasser läfst sich durch folgende Zahlen ausdrücken: 1 SO_3 224 HO, da nun aber 3,77 Theile der angewandten verdünnten Schwefelsäure 1 Aeq. Schwefelsäure und 2,77 Thle. Wasser enthalten, so mufs man also in diesem Falle, um das zu diesen Versuchen gewünschte Verhältnifs von Schwefelsäure und Wasser zu erhalten, 3,77 Theile verdünnte Schwefelsäure mit (224 — 2,77) = 221,23 Theilen Wasser mischen.

Auf dieselbe Weise wurden die Concentrationsgrade der anderen Säuren bestimmt. Um die Quantität des phosphorsauren Kalks zu bestimmen, welchen eben erwähnte Säuren bei einer Temperatur von 37° C. im Stande sind aufzulösen, wurde eine gewogene Quantität sowohl des phosphorsauren Kalks, als auch

der Säure vermischt und zwei Stunden lang unter öfterem Umrühren bei obiger Temperatur erhalten; hierauf wurde der ungelöst gebliebene Theil des phosphorsauren Kalks abfiltrirt, geglüht und gewogen. Bei der jedesmal stattfindenden Prüfung des Rückstandes mit salpetersaurem Silberoxyd wurde derselbe immer unverändert in seiner Zusammensetzung gefunden.

Zwei Versuche mit Salpetersäure gaben :

I. 0,768 pC.
II. 0,747 „

mit Salzsäure :

I. 0,910 „
II. 0,802 „
III. 0,821 „

mit der Essigsäure :

I. 1,10 „
II. 1,12 „

mit der Weinsäure :

I. 1,33 „
II. 1,26 „

mit der Aepfelsäure :

I. 0,929 „
II. 0,940 „
III. 0,899 „

mit der Milchsäure :

I. 1,112 „
II. 1,150 „
III. 0,820 „

mit der Schwefelsäure :

I. 1,23 „
II. 1,30 „
III. 1,15 „

Der Ueberschufs des phosphorsauren Kalks war in allen

Fällen ungefähr gleich, und in den verschiedenen Versuchen sind immer so nahe wie möglich gleiche Quantitäten genommen worden.

Aus Vorhergehendem ergiebt sich Folgendes:

100 Thle. verdünnte NO_5, in welcher 0,598 wasserfreie NO_5 enthalten sind, lösen 0,757 PO_5 3 CaO auf, welches auf 1 Aeq. NO_5, 515 Gewichtstheilen Kalk entspricht.

Auf 1 Aeq. HCl 572 Gewichtstheile Kalk
" " " SO_3 827 " "
" " " $\overline{A}$ 753 " "
" " " $\overline{T}$ 887 " "
" " " $\overline{M}$ 632 " "
" " " $\overline{L}$ 769 " "

Oder 2 Aeq. NO_5 lösten 3 CaO auf
" " " HCl " 3 " "
" 1 " SO_3 " 2 " "
" " " $\overline{A}$ " 2 " "
" " " $\overline{T}$ " 2 " "
" " " $\overline{M}$ " 2 " "
" " " $\overline{L}$ " 2 " "

Diese Zahlen zeigen zur Genüge, dafs sich der dreibasisch-phosphorsaure Kalk auflöst unter Bildung von neutralen Kalksalzen der angewandten freien Säure, während 1 At. Kalk mit Phosphorsäure verbunden bleibt.

Die Thatsache, dafs die organischen Säuren mehr auflösen als Salpetersäure und Salzsäure, hat darin ihren Grund, dafs die gebildeten organischen Kalksalze selbst Auflösungsmittel für den dreibasisch-phosphorsauren Kalk sind.

Quantitative Bestimmung des Chroms in seinen Verbindungen durch Kohlensäure;

von *H. Vohl.*

Die bisherige Methode, das Chrom in seiner Verbindung als Chromoxyd zu bestimmen, ist mit manchen Schwierigkeiten verknüpft und giebt nicht immer genaue Resultate.

Längere Zeit mit einer Arbeit über die Chromverbindungen beschäftigt, war es mir sehr daran gelegen, eine Methode aufzufinden, nach welcher man das Chrom, trete es nun als Säure oder Oxyd auf, genauer und weniger umständlich als bisher bestimmen könnte. Das Verhalten der Chromsäure zu Oxalsäure führte mich auf die Bestimmung des Chroms durch Kohlensäure.

Wird Chromsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, so verhält sich erstere wie ein Hyperoxyd, indem sie Sauerstoff an die Oxalsäure abgiebt, Kohlensäure bildet und zu Chromoxyd reducirt wird:

$$2\ (Cr\ O_3) + 3\ (C_2\ O_3) = Cr_2\ O_3 + 6\ (CO_2).$$

Für jedes Aequivalent Chromsäure werden 3 Aeq. Kohlensäure gebildet, oder für 50,31 Gewichtstheile Chromsäure erhält man 66 Gewichtstheile Kohlensäure.

Bestimmt man das Chrom als Oxyd, so erhält man, wenn man Chromsäure hat, für 50,31 Gewichtstheile Chromsäure, nur 26,31 Gewichtstheile Chromoxyd.

Jeder Fehler, der in der Bestimmung des Oxyds begangen wurde, vergröfsert sich bei der Berechnung der Chromsäure aus demselben; bei der Bestimmung als Kohlensäure findet diefs nicht Statt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure benutzte ich den von Will und Fresenius angegebenen Apparat zur Braun-

steinanalyse. Ist blofs das Chrom zu bestimmen, so kann man jedes beliebige oxalsaure Salz dazu anwenden, will man jedoch die Alkalien in der zurückbleibenden Flüssigkeit noch bestimmen, so wendet man oxalsaures Ammoniak oder Baryt an.

Sehr einfach ist die Analyse, wenn man das Chrom als Säure in einer Verbindung hat; man wendet alsdann das Salz geradezu so an wie es ist und verfährt dabei eben so, wie bei der Braunsteinanalyse.

Hat man ein chlorchromsaures Salz, so mufs man, ehe man die Schwefelsäure übertreten läfst, dem Salze Quecksilberoxyd beimischen, um das Freiwerden von Chlor oder Salzsäure zu verhindern; nach der Operation kann man aus der gebildeten Menge von Quecksilberchlorid durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor bestimmen und so die Menge der in dem Salze enthaltenen Chlorchromsäure berechnen.

Minder einfach ist die Bestimmung, wenn man ein Chromoxydsalz hat. Vor allen Dingen mufs man das Chromoxyd in Chromsäure überführen, und diefs geschieht am zweckmäfsigsten auf folgende Weise: Man löst das zu untersuchende Oxydsalz in Wasser und setzt so lange Kalilauge zu, bis sich alles Chromoxydhydrat wieder gelöst hat, alsdann leitet man, indem man gleichzeitig die Lösung kalt erhält, in dieselbe so lange Chlor, bis die grüne Farbe einer gelbrothen Platz gemacht hat.

Man setzt nun dieser Flüssigkeit Kali im Ueberschufs zu, dampft im Wasserbade ab und glüht schwach im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird zersetzt, und man erhält nur chromsaures Kali und Chlorkalium zurück. Dieses löst man auf, bringt es mit Quecksilberoxyd in den Apparat und verfährt gerade wie bei den chromsauren Salzen.

Aus der entwichenen Menge Kohlensäure läfst sich mit Leichtigkeit das Chromoxyd berechnen.

Für jedes Aequivalent Chromoxyd werden 6 Aeq. Kohlensäure frei:

$$Cr_2 O_3 + O_3 = 2 (Cr O_3)$$
$$2 (Cr O_3) + 3 (C_2 O_3) = Cr_2 O_3 + 6 CO_2.$$

Will man ein Salz analysiren, worin Chromsäure gleichzeitig mit Chromoxyd vorkömmt, so müssen zwei Bestimmungen gemacht werden.

Zuerst bestimmt man die Kohlensäure, die das Salz liefert, so wie es ist und berechnet aus der Menge die Chromsäure, alsdann behandelt man die Flüssigkeit wie ein Oxydsalz, zieht die zuerst erhaltene Menge Kohlensäure von der zuletzt erhaltenen ab und berechnet aus der Differenz das Chromoxyd.

Diese Methode der Bestimmung des Chroms möchte es wohl möglich machen, die im Handel so oft verfälscht vorkommenden Chromverbindungen einer Analyse zu unterwerfen, die ein Jeder leicht auszuführen im Stande ist.

C. Lichtenberger'sche Buchdruckerei (W. Keller).

Diese Tafel gehört zu S. 307.

I.		VI.
Unbekannt C_{12}	H_{12} O_6	Unbekannt C_{22} H_{14} O_6
	H_{12} O_2	
	H_{12} O_4	
	H_{11} NO_4 O_4	
	H_{10} $2\,NO_4$ O_4	
	H_{11} N	
	H_{12}	Cymol C_{20} H_{14}
	H_{11} NO_4	
	H_{10} $2\,NO_4$	
Seminaphtalidin C_{10}	H_{13} N*	

*) Diese schöne

2

Will
zeitig mit
gemacht
Zuer
so wie es
alsdann be
die zuerst
tenem ab
Diese
wohl mögl
menden C
ein Jeder

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXIV.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1848.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXIV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1848.

Inhaltsanzeige des LXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchung der Cochenille (Coccus Cacti); v. Warren De la Rue 1
Ueber einige flüchtige Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims durch Manganhyperoxyd und Chromsäure, unter Mitwirkung von Schwefelsäure; von G. Guckelberger 39
Ueber den Gehalt einiger Fleischarten an Kreatin; von William Gregory, Dr. med. 100
Ueber die fetten Säuren des Ricinusöls; von L. Saalmüller . . . 108
Notiz über oxalsaures Wismuthoxydkali; von Ad. Schwarzenberg 126
Zucker im Hühnereiweifs; von Dr. Budge 127

Zweites Heft.

A) Physik.

Ausflufsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten durch enge Röhren . . . 129
Ueber Cohäsion von Flüssigkeiten 140
Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme 148
Ueber die Elasticität und Cohäsion der hauptsächlichsten Gewebe des menschlichen Körpers 149
Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten 153
Ueber Atomgewicht und Dichte 155
Ueber die Ausdehnung flüssiger Körper durch die Wärme 158
Ueber latente Schmelzwärme, Schmelzpunkte und Gefrierpunkte . . 179
Ueber Sieden, Verdunsten und latente Wärme der Dämpfe . . . 185
Ueber strahlende Wärme 193
Ueber das specifische Gewicht, Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten 212

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte der einfachen Körper 220
Ueber die polymere Isomorphie 222
Ueber die Hydrate; von E. Frémy 223

b) Unorganische Chemie.

	Seite
Ozon; von Schönbein	231
Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks	232
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Oxyde des Stickstoffs	233
Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und umgekehrt	233
Oxydation durch Sauerstoff, der durch den elektrischen Strom entwickelt wird	236
Verunreinigung des Broms	237
Ueber die Zersetzung des Jodkaliums durch Säuren	237
Fluor	239
Schwefligsaure Salze	240
Wasserfreie Schwefelsäure	245
Schwefelphosphorsäure und Phosphoroxychlorür	245
Neue Säuren des Schwefels	247
Allotropie des Phosphors	252
Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff	252
Einwirkung einer hohen Temperatur auf Diamant	256
Ueber einige Eigenschaften der Kieselsäure; von Leonhard Doveri	256
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkiesel	259
Palladium	260
Osman-Osmiumsäure	263
Auflösung der Platinerze	267
Bildung eines blauen Oxydationsproductes des Platins auf galvanischem Wege	268
Unterscheidung der Feuer-Vergoldung von der galvanischen	269
Titan	269
Löslichkeit des Chlorsilbers	271
Vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von doppeltchromsaurem Kali, chromsaurem Bleioxyd und Kalk	272

Drittes Heft.

Ueber das Verhalten des metallischen Zinks gegen Quecksilberauflösungen; von H. Rose	273
Chromchlorür	275
Ueberchromsäure	275
Chromsaures Kali und arsenige Säure	276
Chromsaures Kali und Stickoxyd	277
Chromsaure Kali-Talkerde und Kalkerde	277
Zinnoxydulsalze	278
Zersetzung der Kali- und Natronsalze bei Gegenwart von Wasser und Luft	280
Antimonoxydsalze	280
Betrachtungen über einige Salze	284
Ueber die beiden Varietäten der arsenigen Säure	286
Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien	287
Goldhaltiges Glas	288

Seite

Bildung der hydraulischen Kalke, Cemente und anderer natürlichen Mineralien auf nassem Weg durch den Einfluſs von Kali oder Natron 289
Saures Mineralwasser von Paramo de Ruiz in Neu-Granada . . . 292
Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol; von R. Wagner . . . 293
Entdeckung von neutralem kohlensaurem Alkali in doppelt-kohlensaurem Alkali 293
Härtung des Gypses 293
Vorkommen des Platins 294
Darstellung des Goldoxyds 295

d) Organische Verbindungen.

Cyan und Paracyan 296
Doppelcyanüre 297
Producte, welche die Cyanüre und Doppelcyanüre beim Erhitzen liefern 298
Platincyanverbindungen 300
Ueber einige neue Verbindungen des Cyanquecksilbers; v. Poggiale 302
Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber 305
Beobachtungen über einige Cyanverbindungen; von A. Wurtz . . 307
Mesoxalsäure, Baryterde und Kalkerde 308
Neue Platinverbindungen aus dem grünen Magnus'schen Salze . . 309
Einwirkung von Chlorgas auf benzoësaures Kali 310
Schwefelverbindungen des Methyls 311
Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf mehrere Aetherarten der Methylreihe 312
Neue Verbindungen, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Holzgeist 316
Saures ameisensaures Kali und Natron 320
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetrigsaures und salpetersaures Aethyloxyd 320
Aether-Sulfoxyphosphorsäure 321
Acetal 322
Einwirkung des Jods auf xanthogensaures Kali und analoge Salze . 325
Metacetonsäure und Buttersäure aus faulen Erbsen und Linsen . . 328
Metacetonsäure und Butteressigsäure identisch 329
Nitrometacetonsäure; neue Darstellung der Nitrile 331
Ueber Amide und Nitrile 332
Kartoffelfuselöl 336
Darstellung der Baldriansäure 338
Zersetzung der Valeriansäure durch den elektrischen Strom . . . 339
Fette Säuren der Cocusbutter 341
Behenöl 342
Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Dr. Völcker 346
Schleimsäure und Salze derselben 347
Einwirkung des Broms auf die citronensauren Salze und die Alkali-Salze der aus Citronensäure entstehenden Brenzsäuren . . . 350
Wassergehalt einiger weinsauren Salze 358
Bestandtheile der Samen von Peganum Harmala 360
Corydalin 369
Amide von Naphtalidam 370
Tolubalsam 372

Seite
Untersuchung des Thymianöls (Thymus vulgaris); von L. Doveri . 374
Zersetzungsproducte des Terpentinöls 376
Gutta percha 380
Ueber die gallertartigen Pflanzenstoffe 383
Ueber die Holzfaser und einige derselben isomere (?) Körper . . 387
Schiefsbaumwolle 391
Einwirkung der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf einige organische Substanzen 396
Zusammensetzung der Zuckerasche 398

e) Analytische Beiträge.

Quantitative Bestimmung der salpetersauren Salze, namentlich des Salpeters 399
Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 402
Schwefelbestimmung 403
Ueber die Trennung des Zinns vom Antimon; von Heinrich Rose 404
Trennung der schwefligen Säure von Kohlensäure; Reagens auf erstere Säure 408
Bestimmung der Phosphorsäure 409
Quantitative Bestimmung des Arsens 410
Ueber die Trennung des Nickels von Kobalt und die beider von anderen Metallen; von Heinrich Rose 411
Unterscheidung der Arsenikflecken von Antimonflecken 420

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIV. Bandes erstes Heft.

Untersuchung der Cochenille (Coccus Cacti); von *Warren De La Rue.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London im Juli 1847.)

Die schönen theoretischen Resultate, die sich in den letzten Jahren aus einer genaueren Untersuchung des Indigos ergeben haben, machten ähnliche Erforschung anderer Farbsubstanzen in hohem Grade wünschenswerth. Ich wählte für meine Versuche den Farbstoff der Cochenille, indem das Studium dieses Körpers, aufser wissenschaftlichem Interesse, auch einige Ergebnisse von praktischem Werthe versprach, besonders seit neuere Forschungen von Preifser eine so innige Beziehung zwischen dem chemischen Verhalten des Indigos und dem einer Reihe rother und gelber Farbstoffe anzudeuten schienen.

Ehe ich indessen die Beschreibung meiner eigenen Versuche beginne, halte ich es für zweckmäfsig, einen kurzen Umrifs der Resultate zu geben, die bis jetzt von den Chemikern, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, erhalten worden sind.

Dr. John *) scheint die erste Analyse der Cochenille ver-

*) Tableaux chimiques du règne animal.

öffentlicht zu haben. Ohne auf seine Analysirmethode näher einzugehen, giebt er folgende procentische Zusammensetzung:

Farbstoff (halbfest, löslich in Wasser und Alkohol)	50,00
Leim	10,50
Wachsartiges Fett	10,00
Veränderter Schleim	14,00
Membrane	14,00
Phosphorsaure Alkalien, Chloride der Alkalimetalle, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Ammoniak	1,50
	100,00.

Später haben Pelletier und Caventou*) in einer ausführlichen, im Jahre 1818 vor der französischen Academie gelesenen Abhandlung, diesen Gegenstand bearbeitet. Sie erhielten manche interessante Resultate, welche ich theilweise bestätigen kann. Bei der Analyse der Cochenille wählten diese Chemiker das folgende Verfahren:

Die fetten Körper wurden durch siedenden Aether entfernt, in welcher Flüssigkeit der Farbstoff sich nur wenig löslich erwiefs. Die fetten Substanzen, durch Abdestilliren des Aethers wieder gewonnen, wurden als Stearin und Oleïn erkannt, denen eine aromatische Säure beigemischt war, von welcher sich der anhängende Farbstoff nur schwierig entfernen liefs.

Die mit Aether erschöpfte Cochenille wurde nunmehr mit Alkohol (40° Baumé) behandelt, welcher den Farbstoff löste und gleichzeitig noch eine kleine Menge fetter Körper und stickstoffhaltiger Substanzen aufnahm. Beim Abkühlen und bei freiwilliger Verdunstung erhielten Pelletier und Caventou einen rothen, körnigen Rückstand von halbkrystallinischem Aussehen, den sie für den Farbstoff ansahen, welchem noch kleine Mengen

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. VIII p. 250 und Journ. de Parm. 2. sér. T. IV p. 193.

stickstoffhaltiger Substanzen (matière animalisée) und fetter Körper beigemengt waren. Der gröfsere Theil dieser Beimengungen blieb jedoch in kaltem Alkohol ungelöst und durch einmalige oder zweimalige Wiederholung der Operation glaubten sie den Farbstoff beinahe im Zustande der Reinheit erhalten zu haben. Um die letzten Spuren fremder Beimischungen zu entfernen, wurde das Präparat in starkem Alkohol gelöst und ein gleiches Volumen Aether hinzugefügt, welcher den Farbstoff niederschlug und das noch anhängende Fett in Lösung hielt. Den auf diese Weise gereinigten Farbstoff nannten Pelletier und Caventou „*Carmine.*“ Sie beschrieben denselben als unkrystallisirbar, sehr löslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in Alkohol, je nach seiner Concentration, und vollkommen unlöslich in Aether und den fixen und flüchtigen Oelen; Säuren schlugen diesen Farbstoff, wenn er frei von stickstoffhaltigen Substanzen war, nicht nieder. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zerlegten ihn, die letztere mit Ausscheidung von Kohle. Durch Einwirkung von Salpetersäure wurde eine in prismatischen Säulen krystallisirende Säure erhalten, welche viele Aehnlichkeit mit der Oxalsäure hatte, ohne dieser in jeder Hinsicht gleich zu seyn.

Beim Erhitzen entwickelte das Carmin unter Aufschwellung Kohlenwasserstoffgas, eine beträchtliche Menge ölartiger Substanzen, nur wenig sauer reagirendes Wasser, aber kein Ammoniak. Chlor und Jod zerlegten den Farbstoff, die Alkalien bewirkten anfangs nur eine Umänderung der Farbe in Violett; nach längerer Zeit jedoch, oder unter Mitwirkung der Wärme, fand eine vollkommene Veränderung Statt. Die wässerige Lösung des Carmins zeigte folgendes Verhalten gegen Reagentien:

Von den alkalischen Erden bewirkte nur Kalk eine Fällung; Thonerdehydrat zeigte eine entschiedene Affinität, indem die wässerige sowohl, als alkoholische Lösung den ganzen Farbstoffgehalt verlor. Die Gegenwart von Alaun verhinderte diese

Reaction; Kupfer- und Silbersalze waren ohne Wirkung; Goldchlorid zerstörte die Farbe. Neutrale Bleisalze, mit Ausnahme des essigsauren Bleioxyds, veränderten die rothe Farbe des Carmins in Violett, und letzteres Salz bewirkte einen Niederschlag, von dem eine Spur in der freien Essigsäure gelöst blieb. Aus dieser Bleiverbindung konnte der Farbstoff durch Schwefelwasserstoffsäure wieder gewonnen werden. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkte einen purpurfarbigen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen scharlachrothen Niederschlag. Quecksilberchlorid war ohne Wirkung und Zinnchlorür erzeugte eine purpurne Fällung, das Chlorid färbte die Flüssigkeit scharlachroth, ohne einen Niederschlag. Eiweifs und Leim zeigten keine besondere Einwirkung; sie rissen jedoch stets Farbstoff mit nieder, wenn sie durch irgend welche Reagentien gefällt wurden.

In einer späteren Mittheilung (1832) berichtet Pelletier*) über die Zusammensetzung des von ihm und Caventou dargestellten Farbstoffes. Ein vorläufiger qualitativer Versuch auf Stickstoff hatte ein negatives Resultat geliefert, allein bei der Analyse ergab sich ein unzweideutiger Stickstoffgehalt. Die Substanz war bei gelinder Wärme in luftleerem Raume getrocknet worden, um alle Spuren von Alkohol und Aether zu entfernen. Sie lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen:

Kohlenstoff	49,33
Wasserstoff	6,66
Stickstoff	3,56
Sauerstoff	40,45
	100,00.

Pelletier erklärt jedoch selbst, kein grofses Vertrauen zu der Richtigkeit dieser Analyse zu haben.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. II p. 194.

Nachdem Alkohol allen auf diese Weise entfernbaren Farbstoff ausgezogen, wurden die letzten Spuren und gleichzeitig eine kleine Menge fetter und stickstoffhaltiger Substanzen durch wiederholtes Waschen mit siedendem Wasser hinweggenommen; es blieb ein bräunlicher, durchsichtiger Rückstand. Die späteren Abkochungen, welche keinen Farbstoff mehr enthielten, hinterliefsen beim Abdampfen gleichfalls eine braune, durchsichtige Masse, welche nach Pelletier's und Caventou's Ansichten mit dem organischen Rückstande des Insekts identisch erschienen. Diese thierische Materie zeigte in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit Leim, obwohl sie sich in andern davon unterschied; ebenso war sie von Albumin und Fibrin verschieden, weshalb Pelletier und Caventou sie als einen dem Insekt eigenthümlichen Stoff betrachteten. Die Alkalien lösten diesen Körper. Chlor, sowie alle Säuren und sauren Salze, fällten denselben; ebenso essigsaures Bleioxyd, Zinn- und Kupfersalze und salpetersaures Silberoxyd. Das letztere Salz erwies sich als ein gutes Prüfungsmittel für die Reinheit des Farbstoffs, da es den von stickstoffhaltigen Substanzen freien nicht fällte. War der Farbstoff noch mit dem stickstoffhaltigen Körper gemengt, so rissen alle Salze, welche den letzteren niederschlugen, auch eine Quantität Farbstoffe nieder.

Die Untersuchung der Asche zeigte die Gegenwart von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, Chlorkalium und phosphorsaurem Kali. Der Aschegehalt war 0,7 pC.

In dem zweiten Theile der Abhandlung gehen Pelletier und Caventou näher auf die Theorie der technischen Anwendung der Cochenille ein, welche mit der vorliegenden Untersuchung in keiner Beziehung steht.

Im Jahre 1819 untersuchte Lassaigne*) den Kermes (Coccus ilicis), ein Insekt, welches in dem südlichen Europa

*) Journal de Pharm. 2. sér. T. V. p. 435.

häufig vorkommt und vor der Entdeckung von Amerika als Färbemittel angewendet wurde. Indem er die Methode von Pelletier und Caventou auf dieses Insekt anwendete, erhielt er eine Reihe von Substanzen, welche in ihren Eigenschaften mit den aus der Cochenille erhaltenen übereinstimmten.

Neuerdings hat F. Preifser in einer weitläufigen Abhandlung über Ursprung und Natur der Farbstoffe von neuem die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt. Aus dem Studium einer Reihe von Farbesubstanzen zieht Preifser den Schlufs, dafs alle in ihrem Verhalten zu Reductionsmitteln dem Indigo gleichen. Er behauptet, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffsäure auf die Bleiverbindungen dieser Farbstoffe, eine Reihe von Körpern erhalten zu haben, welche zu den ursprünglichen Farbstoffen in derselben Beziehung stehen, wie der weifse Indigo zu dem blauen. Um die farblosen Modificationen des Cochenillefarbstoffs zu erhalten, setzte Preifser, was er Bleioxydhydrat nannte, zu einer wässerigen Abkochung des Insekts, nachdem die fetten Substanzen zuvor durch Aether entfernt waren. Das Bleioxydhydrat, welches aber nach seiner Methode dargestellt, nichts anderes als ein basisches Nitrat ist :

$$[2\ (3\ PbO,\ NO_5) + 3\ HO],$$

schlug den Farbstoff vollkommen nieder. Die in (heifsem?) Wasser suspendirte Bleiverbindung wurde mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Das beinahe farblose Hydrat setzte beim Abkühlen Nadeln von blafsgelber Farbe ab, welche durch Waschen mit Aether und Pressen zwischen Fliefspapier vollkommen farblos wurden.

Diese Krystalle, welche nach Preifser's Angabe in Wasser und Alkohol und in geringem Grade in Aether löslich sind, nahmen bei Luftzutritt die Purpurfarbe des Cochenillefarbstoffs wieder an. Er führt weiter an, dafs die wässerige Lösung der farblosen Modification mit essigsaurem Bleioxyd ein weifses Bleisalz liefert, welches in der Atmosphäre gleichfalls purpurroth wird.

Schliefslich machte er den Vorschlag, die weifsen Krystalle mit dem Namen *Carmin* zu bezeichnen, unter welchen man vorher den rothen Farbstoff verstand und diesen selbst *Carminsäure* zu nennen.

Die Angaben Preifser's, welche auf eine so einfache und schöne Weise den chemischen Charakter aller Farbstoffe unter einen theoretischen Gesichtspunkt zusammenfafste und den Indigo gewissermafsen als den Prototypen derselben bezeichnen, mufsten natürlich andere Chemiker veranlassen, sich mehr mit dieser allerdings etwas cursorisch angedeuteten interessanten Beziehung etwas näher zu befassen. Leider hat eine Wiederholung von Preifser's Versuchen die Angaben, auf welche sich seine Theorie stützt, keineswegs bestätigt.

A. E. Arppe*) hat zuerst Preifser's Versuche über den Cochenillefarbstoff wiederholt. Indem er genau das von diesem Chemiker angegebene Verfahren einschlug, konnte er nur eine rothe Auflösung erhalten, welche beim Abdampfen weifse Krystalle von Oxalsäure absetzte, durch Einwirkung der aus dem Bleinitrat frei gewordenen Salpetersäure auf den Farbstoff gebildet.

Arppe bereitete nunmehr durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Kali ein reines Bleioxydhydrat. Dieses Präparat schlug den Farbstoff zwar nicht in der Kälte, wohl aber aus siedender Flüssigkeit in Form eines blauen Lackes nieder. Als dieser Lack durch Schwefelwasserstoffsäure zerlegt wurde, erhielt er eine beinahe farblose Flüssigkeit. Der Farbstoff war, wie sich ergab, eine hartnäckige Verbindung mit dem Schwefelblei eingegangen, aus der er weder durch Wasser, noch durch Alkohol und Ammoniak, wohl aber durch Schwefelammonium und Säuren wieder abgeschieden werden konnte. Arppe versuchte ferner den Farbstoff zu erhalten, indem er einen zuvor durch salpetersaures Silberoxyd von der stickstoffhaltigen Materie

*) Diese Annal. Bd. LV S. 101.

befreiten Cochenilleabsud mit Bleioxydhydrat fällte. Durch Behandlung dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoffsäure erhielt er eine Flüssigkeit von *stark saurer Reaction*, deren Säure nicht von dem Bleisalz stammte. Beim Abdampfen blieb eine dunkle Masse, welche nach verbranntem Zucker roch. Um die Säure, welche, wie er dachte, den Farbstoff verunreinigte, zu trennen, bereitete er eine concentrirte wässerige Cochenillelösung, aus welcher er die stickstoffhaltige Materie mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Indem er alsdann mit Ammoniak versetzte und mit Bleioxydhydrat niederschlug, ergab sich ein beinahe farbloses Liquidum, welches beim Abdampfen sauer wurde. Durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoffsäure erhielt er eine kaum gefärbte Flüssigkeit (indem der Farbstoff von dem Schwefelblei niedergerissen wurde), welche gleichfalls sauer war. Aus diesen Versuchen schliefst Arppe, dafs der Farbstoff der Cochenille noch nicht im Zustand der Reinheit dargestellt worden sey.

Mikroscopische Untersuchung des lebenden Insektes.

Der Güte von Sir James Clark verdanke ich einige Exemplare des lebenden Insects, wodurch ich in den Stand gesetzt wurde, die Form zu beobachten, in welcher der Farbstoff in dem kleinen Thiere, ehe es getrocknet wird, vorhanden ist. Das Insekt ist in der Regel mit einem weifsen Staube bedeckt, welcher auch auf den nächstliegenden Theilen des Cactusblattes, auf welchem es sich befindet, bemerkbar ist. Dieser weifse Staub hat ganz den Charakter eines Excrementes. Er erscheint unter dem Mikroscope in Gestalt weifser, gekrümter Cylinder, von sehr gleichmäfsigem Durchmesser. Wenn man diesen Staub mit etwas Aether entfernt und alsdann in das Insekt einschneidet, so fliefst eine kleine Menge purpurrother Flüssigkeit aus, welche den Farbstoff in höchst kleinen Kernchen enthält, die um einen gröfseren farblosen Kern herumliegen. Diese Gruppen

schwimmen in farbloser Flüssigkeit, welches zu beweisen scheint, dafs der Farbstoff, welches auch seine Function seyn mag, eine bestimmte und wahrnehmbare Form hat und keineswegs nur als Farbe den flüssigen Theil des Insektes durchzieht.

Abscheidung des Farbstoffes.

Aus einigen vorläufigen Versuchen ergab sich bald, dafs die Anwendung einer grofsen Menge Materials die Untersuchung wesentlich erleichtern würde. Im Laufe derselben wurden verschiedene Methoden zur Darstellung des Farbstoffs versucht. Die nach diesen Methoden erhaltenen Präparate will ich in Folgendem, der Kürze halber, mit den grofsen Buchstaben des Alphabets bezeichnen.

A. 3 Pfund zerriebene Cochenille (die im englischen Handel shelly black genannte Sorte) wurden mit 60 Liter destillirten Wassers etwa zwanzig Minuten im Sieden erhalten, der Absud durchgeseiht und nach viertelstündigem Stehenlassen decantirt. Der noch heifsen klaren Flüssigkeit wurde nunmehr basisch-salpetersaures Bleioxyd zugefügt, mit sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses. Auf diese Weise erhielt ich einen schön purpurfarbigen Lack, während die überstehende Flüssigkeit eine gelbliche Farbe behielt. Diese Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag auf einem Leinwandfilter so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach mit Quecksilberchlorid opalisirte, welches sich als ein gutes Reagens auf die stickstoffhaltige Materie erwiesen hatte. Der Lack wurde nunmehr in destillirtem Wasser suspendirt und durch einen starken Strom von Schwefelwasserstoffsäure zerlegt. Ueber dem Schwefelblei stand eine tiefrothe Flüssigkeit, welche aber beim Aufrühren des Niederschlags sich beinahe vollständig entfärbte, indem das Schwefelblei offenbar den Farbstoff an sich zog, was vollkommen mit Arppe's Beobachtung übereinstimmt. Ein neuer Gasstrom brachte die Farbe bald wieder

zum Vorschein, welche durch erneutes Umrühren wieder verschwand. Nachdem durch sehr anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure der Lack vollständig zersetzt war, wurde die rothe Flüssigkeit abfiltrirt und im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft und der Rückstand so weit wie möglich bei einer, 38° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die halbfeste Substanz, welche auf diese Weise erhalten wurde, war tiefpurpurroth, sie besafs eine stark saure Reaction und den Geruch nach verbranntem Zucker, welchen Arppe bereits bezeichnet hat. Ich erhielt von dieser Masse, die ich *rohe Carminsäure* nenne, etwa 3½ Unzen; eine weitere Unze wurde aus dem Rückstande durch ähnliche Behandlung gewonnen.

B. Bei einer Wiederholung desselben Processes wurde das ganze Product verloren. Ein Ueberschufs des basischen Bleisalzes war nicht sorgfältig genug vermieden worden, und die durch den Schwefelwasserstoff befreite Salpetersäure zerlegte die bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Carminsäure unter stürmischer Entwickelung von salpetriger Säure. Auch dieſs stimmt mit Arppe's Beobachtungen überein.

C. Bei dieser Operation wurde die auf gleiche Weise von einem gleichen Gewicht Cochenille erhaltene Abkochung mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt (6 Theile krystallisirter Bleizucker und 1 Theil starke Essigsäure). Der erhaltene, aufserordentlich voluminöse Lack mit siedendem Wasser gewaschen und auf einem Filter gesammelt, wurde in einem warmen Luftstrom getrocknet und gepulvert. Auf diese Weise wurden 17 Unzen *rohen carminsauren Bleioxyds* gewonnen.

D. Ein halbes Pfund Cochenille wurde mit etwas mehr als 1 Liter Alkohol von 0,83 specifischem Gewicht ausgekocht. Die filtrirte Tinktur setzte beim Abkühlen einen körnigen Niederschlag ab, welcher vorzugsweise aus fetten Körpern bestand, denen eine kleine Menge Farbstoff beigemischt war. Beim

Concentriren der Tinktur durch Destillation fand ein neuer Absatz von fettigen Substanzen Statt, welcher durch Filtriren getrennt wurde. Das Filtrat wurde nunmehr in luftleerem Raume über Schwefelsäure verdampft, wo nach acht Wochen ein gummiartiger Rückstand blieb. Derselbe löste sich nur schwierig in einer grofsen Menge absolutem Alkohols, indem eine flockige Substanz, gröfstentheils aus stickstoffhaltiger Materie bestehend ungelöst zurückblieb. Das alkoholische Filtrat wurde durch Destillation concentrirt und nochmals unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft, wonach eine halbfeste zähe Masse blieb, in welcher Tropfen eines farblosen Oeles und Theilchen eines krystallinischen Fettes bemerkbar waren. Nach Entfernung derselben mittelst Aether, wurde die Masse in warmem Wasser digerirt, welches einen Theil mit schön rother Farbe löste, während eine braune Substanz von harzartigem Ansehen ungelöst blieb und von welcher Materie sich noch mehr beim Abkühlen der rothen Flüssigkeit absetzte. Die wässerige Lösung wurde jetzt zur Syrupconsistenz abgedampft und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Dieses sind die verschiedenen Verfahrungsweisen, nach denen ich den Farbstoff aus der Cochenille auszog. Ich will nun zur Reinigung desselben übergehen, indem ich mir die Beschreibung eines neuen Körpers, welchen ich beim Abdampfen der Mutterlaugen fand, aus denen der Farbstoff durch Bleisalze niedergeschlagen worden war, bis zum Schlusse der Abhandlung vorbehalte.

Reinigung der Carminsäure.

Bei meinen ersten Versuchen verfuhr ich auf folgende Weise: Eine wässerige Lösung der rohen Carminsäure (A) wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Bleiniederschlag wohl ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt. Die so erhaltene rothe Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Was-

serbade concentrirt und endlich im luftleeren Raume getrocknet. Der so gewonnene Rückstand war in hohem Grade hygroscopisch.

Es gelang mir auf keine Weise, eine Entfärbung des Farbstoffs zu bewerkstelligen. Zu wiederholten Malen habe ich anhaltend einen starken Strom Schwefelwasserstoffsäure durch die siedende Flüssigkeit geleitet; in anderen Versuchen wurde der freie Farbstoff tagelang mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, allein ohne die geringste Veränderung der Farbe zu bewirken. Diese Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten mit der gröfsten Sorgfalt wiederholt, so dafs ich keinen Anstand nehme, mich den Folgerungen Arppe's anzuschliefsen, nämlich, dafs Preifser sich bei seiner Untersuchung getäuscht haben mufs; und ich bedauere nur, dafs es mir nicht gelungen ist, eine wahrscheinliche Quelle seines Irrthums aufzufinden.

Die auf die beschriebene Weise gereinigte Säure wurde wiederholt verbrannt, die erhaltenen Zahlenresultate wurden aber werthlos, da ich später bemerkte, dafs diese Säure noch keineswegs rein war. Beim Einäschern einer hinreichenden Menge wurde ein Rückstand von *saurer Reaction* erhalten, in welchem die Gegenwart von Phosphorsäure vermuthet wurde. Da die Carminsäure nur äufserst schwierig verbrennt, so wurde sie wieder in carminsaures Bleioxyd verwandelt. Der durch Verbrennung dieses Salzes erhaltene Rückstand hinterliefs, nach Ausziehung des Bleioxyds mittelst Essigsäure, ein Gemenge von metallischem Blei und metaphosphorsaurem Bleioxyd. Der weifse Rückstand war löslich in Salpetersäure und zeigte vor dem Löthrohr das Verhalten des phosphorsauren Bleioxyds; andere Reagentien bestätigten ebenfalls die Gegenwart von Phosphorsäure. Ich werde weiter unten zeigen, dafs die Methode, die Cochenille mit Alkohol auszuziehen, die Gegenwart von Phosphorsäure in dem Präparate nicht ausschliefst, und aller Wahrscheinlichkeit nach war sie in dem von Pelletier analysirten

Farbstoffe vorhanden. Man wird weiter einsehen, wie sich durch das Auffinden der Phosphorsäure alle von Arppe beobachteten Erscheinungen höchst befriedigend erklären lassen.

a. Um die Phosphorsäure abzuscheiden, wurde eine neue Quantität roher Carminsäure (A) mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Dreiviertheile der erhaltenen Bleiverbindung wurden mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt und die Carminsäure auf dem gewöhnlichen Wege zum Trocknen verdampft. Die trockene Masse in kaltem absoluten Alkohol gelöst und von einer geringen Menge brauner Flocken abfiltrirt, wurde im Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann mit dem zurückbehaltenen Viertel sehr feingepulverten carminsauren Bleioxyds vermischt und die Flüssigkeit mehrere Stunden im Sieden erhalten. Hierdurch wurde die freie Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden, indem eine äquivalente Menge Carminsäure frei wurde und sich in Alkohol löste. Die alkoholische Lösung wurde nun heifs filtrirt, durch Destillation concentrirt und alsdann in luftleerem Raume über Schwefelsäure verdampft. Sie trocknete zu einer kernigen Masse von tief purpurbrauner Farbe ein, welche sich freiwillig von den Gefäfswänden trennte und unter dem Mikroscope als eine schöne carminrothe Substanz darstellte, welche, wenn überhaupt, nur undeutliche Zeichen von krystallinischer Structur darbot. Beim Pulvern nahm die Masse eine schöne Scharlachfarbe an. Das Präparat hinterliefs nur eine Spur von Asche und war frei von Phosphorsäure.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,4647 Grm. Substanz gaben 0,9096 Grm. Kohlensäure und 0,2175 Grm. Wasser.

II. 0,4630 Grm. Substanz gaben 0,9105 Grm. Kohlensäure und 0,2140 Grm. Wasser.

Die letztere Analyse wurde von meinem Freunde Hrn. Nicholson ausgeführt.

Wegen der in hohem Grade hygrometrischen Beschaffenheit der Carminsäure, wurde die Substanz unter dem Recipienten der Luftpumpe in kleinen Röhrchen getrocknet, welche sogleich mit eingeriebenen Stöpseln verschlossen werden.

b. Zu einer zweiten Darstellung der Carminsäure wurde das rohe carminsaure Bleioxyd (C) verwendet. Die daraus erhaltene Carminsäure wurde genau wie bei Darstellung a behandelt. Das Präparat enthielt 0,2 pC. Asche (0,1609 Grm. gaben 0,003 Grm. Asche), welche in der folgenden Analyse vernachlässigt wurde.

III. 0,3710 Grm. Substanz gaben 0,7316 Grm. Kohlensäure und 0,1710 Grm. Wasser.

IV. 0,3665 Grm. Substanz gaben 0,7235 Grm. Kohlensäure und 0,1722 Grm. Wasser.

c. Um die durch Digestion der Cochenille mit Alkohol erhaltene Carminsäure zu reinigen, wurde sie in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das Filtrat enthielt noch stickstoffhaltige Materie und das Bleisalz war mit phosphorsaurem Bleioxyd verunreinigt, weshalb es auf die eben beschriebene Weise behandelt wurde.

V. 0,3925 Grm. Substanz gaben 0,7658 Grm. Kohlensäure und 0,1780 Grm. Wasser.

d. Bei einer vierten Darstellung der Carminsäure wurde zur Zersetzung des rohen Bleisalzes (C) statt des Schwefelwasserstoffs Phosphorsäure angewendet. Die erhaltene Carminsäurelösung wurde bei Gegenwart einer neuen Quantität carminsauren Bleioxyds abgedampft. Auf diese Weise gelang es jedoch nicht, alle Phosphorsäure zu entfernen, weshalb die abgedampfte Masse von neuem in Alkohol aufgelöst und mit carminsaurem Bleioxyd einige Zeit im Sieden erhalten wurde.

Bei der Analyse ergab sich folgendes Resultat:

VI. 0,3805 Grm. Substanz gaben 0,7530 Grm. Kohlensäure und 0,1848 Grm. Wasser.

Da Pelletier bei seiner Analyse des »Carmins« (der Carminsäure) nicht weniger als 3,56 pC. Stickstoff erhalten hatte, so wurden alle vorerwähnten Carminsäurepräparate mit Sorgfalt qualitativ auf Stickstoff untersucht. Alle ohne Ausnahme gaben beim Erhitzen mit Natronkalk die Gegenwart dieses Elementes zu erkennen; in den meisten Fällen waren allerdings nur Spuren wahrnehmbar. Es schien mir indessen nichtsdestoweniger wünschenswerth, einige quantitative Versuche vorzunehmen, besonders da bereits Berzelius*) darauf hingewiesen, wie unwahrscheinlich die Gegenwart des Stickstoffs als Bestandtheil des Cochenillefarbstoffs sey.

Da die letzte Bereitung (d) die gröfste Menge Stickstoff zu enthalten schien, so wurde eine Probe davon mit Natronkalk verbrannt.

Bei einem derartigen Versuche wurde es nöthig, den anzuwendenden Natronkalk auf seine Reinheit zu prüfen. Mein Natronkalk in neunzölliger Röhre auf die gewöhnliche Weise geglüht, lieferte 7,5 Milligramme Ammoniumplatinchlorid. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde ein ganz gleiches Resultat erhalten. Diese Menge war also bei den folgenden Bestimmungen in Anschlag zu bringen.

0,5938 Grm. Carminsäure (d) gaben 0,0717 Grm. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0,76 pC. Stickstoff.

Es war nicht anzunehmen, dafs dieser Stickstoffgehalt zu der Zusammensetzung des Farbstoffs gehöre; er rührte offenbar von einer fremden Beimischung und höchstwahrscheinlich von einem Ammoniakgehalt des analysirten Präparates her. Um die Carminsäure noch reiner zu erhalten, ward dieselbe Probe (d) in einer kleinen Menge siedenden absoluten Alkohols gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen wasserfreien

*) Traité de Chim. T. III p. 803. Bruxelles 1839.

Aethers vermischt, wodurch sogleich ein Niederschlag von prachtvoller Scharlachfarbe entstand, der schnell Wasser aus der Atmosphäre anzog und sich in eine dunkelpurpurrothe Masse verwandelte. Getrocknet wog dieser Niederschlag 0,3 Grm. (e). Das blafsoranienrothe Filtrat lieferte beim Eindampfen 0,5 Grm. Carminsäure (f).

0,2635 Grm. Carminsäure (e) gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0637 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 1,52 pC. Stickstoff.

0,4732 Grm. Carminsäure (f) gaben 0,0150 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,2 pC. Stickstoff.

Da nun durch die Behandlung mit Aether 0,3 Grm. von e und 0,5 Grm. von f erhalten wurden, so hat man

$$\frac{(3 \times 1{,}5) + (5 \times 0{,}2)}{8}$$

= 0,69 pC., welches mit dem Stickstoffgehalt 0,76, welcher vor der Behandlung mit Aether gefunden worden war, nahe übereinstimmt.

g. Bei einer weiteren Darstellung der Carminsäure wurde die rohe Säure mit einer angesäuerten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt. Es entsteht ein Niederschlag von carminsaurem Kupferoxyd, während die gröfsere Menge der Phosphorsäure in Lösung bleibt. Das Kupfersalz, welches sehr schwer auszuwaschen ist, wurde mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Das Filtrat wurde zur Trockene abgedampft, in siedendem Alkohol gelöst, filtrirt, durch Destillation concentrirt und von neuem im luftleeren Raume eingetrocknet. Die so dargestellte Säure enthielt noch eine Spur Phosphorsäure. — Die Mutterlauge des carminsauren Kupferoxyds lieferte beim Abdampfen noch etwas unreines Salz und trocknete zu einer braunen, höchst hygrometrischen Masse ein, welche Natron, Kupferoxyd und Phosphorsäure enthielt.

VII. 0,4020 Grm. Säure lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,7842 Grm. Kohlensäure und 0,1662 Grm. Wasser.

Diese Säure war jedoch ebenfalls noch nicht vollkommen rein; sie hinterliefs beim Verbrennen 0,4 pC. Asche (0,5489 Grm. gaben 0,0022 Grm. Asche). Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,4731 Grm. Säure gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0150 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,2 pC. Stickstoff.

h. Um diese Unreinigkeiten zu trennen, wurde die gröfsere Menge des Präparates in siedendem absolutem Alkohol gelöst und von einem geringen Rückstande abfiltrirt. Der Rest, etwa ein Achtel, wurde in carminsaures Bleioxyd verwandelt und mit der siedenden Alkohollösung einige Stunden lang digerirt. Die alkoholische, noch warme Lösung wurde jetzt nach dem Filtriren mit dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers vermischt, wodurch ein voluminöser Niederschlag von schönrother Farbe gefällt wurde. Nach dem Abfiltriren wurde die Flüssigkeit in einer Retorte concentrirt und endlich im luftleeren Raume zur Trockene verdampft (h).

i. Der durch Aether gefällte Niederschlag wurde gleichfalls im luftleeren Raume getrocknet, alsdann in möglichst kleiner Menge Alkohol gelöst und von neuem mit einem grofsen Ueberschusse von Aether gefällt; der gebildete Niederschlag hatte nicht länger eine schön rothe Farbe, sondern war braun, und bei einer nochmaligen Wiederholung derselben Behandlung verringerte er sich und wurde noch dunkler, während der Farbstoff in Lösung blieb. Beim Verdampfen des Filtrats im luftleeren Raum wurde eine weitere Quantität Carminsäure (i) erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs Aether aus der alkoholischen Lösung des noch nicht reinen Farbstoffs einen stickstoffhaltigen Körper niederschlägt, welcher je nach der

Concentration der Flüssigkeit kleinere oder gröfsere Quantitäten Carminsäure mit niederreifst.

Die Carminsäure (h) enthielt weder Phosphorsäure noch Stickstoff.

0,3003 Grm. Säure gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0015 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,03 pC. Stickstoff.

Auf diese Analyse hin glaube ich behaupten zu dürfen, dafs der Cochenillefarbstoff ein stickstofffreier Körper ist, wodurch sich die Vermuthung Berzelius's auf's Vollkommenste bestätigt. Aus der Bereitung der Carminsäure (e) ergiebt sich, dafs die Darstellungsmethode, welche Pelletier anwendet, den stickstoffhaltigen Körper nothwendig accumuliren mufste, was den grofsen Stickstoffgehalt, welchen seine Analyse lieferte, ungezwungen erklärt.

Bei der Verbrennung der Carminsäure (h) mit chromsaurem Bleioxyd, wurden folgende Resultate erhalten :

VIII. 0,3167 Grm. Säure gaben 0,6203 Grm. Kohlensäure und 0,1402 Grm. Wasser.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Procente, welche den vorstehenden Analysen entsprechen. Sämmtliche analysirten Proben waren im luftleeren Raume getrocknet worden, mit Ausnahme des Präparates VII, welches bei 100° getrocknet worden war.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel
C	53,38	53,63	53,78	53,55	53,21	53,97	53,20	53,42	53,51
H	5,20	5,14	5,12	5,19	5,04	5,39	4,59	4,92	5,07.

Durch die Analyse eines gleich zu erwähnenden Kupfersalzes wurde es wahrscheinlich, dafs die Carminsäure, welche nur im luftleeren Raume getrocknet worden ist, Spuren der angewendeten Lösungsmittel zurückhält, eine Annahme, welche in der Analyse des Präparates VII, welches bei 100° getrocknet worden war, eine Stütze fand. Diese Analyse hatte einen niedrigeren Wasserstoffgehalt geliefert. Es wurde daher eine

Probe Carminsäure (i), welche bereits im luftleeren Raume getrocknet worden war, auf 121° erhitzt, bei welcher Temperatur sie, ohne ihre Eigenschaften zu ändern, eine kleine Menge Essigsäure fahren liefs. Die Carminsäure kann bis 136° erhitzt werden, ohne sich zu verändern *).

Für die folgenden Analysen wurde die Carminsäure zuerst im luftleeren Raume getrocknet und alsdann bis 120° C. erhitzt.

IX. 0,3347 Grm. Carminsäure (h) gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6648 Grm. Kohlensäure und 0,1381 Grm. Wasser.

X. 0,3583 Grm. Carminsäure (i) gaben 0,7108 Grm. Kohlensäure und 0,1504 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	IX.	X.
Kohlenstoff	54,17	54,10
Wasserstoff	4,58	4,66.

Da zur Analyse IX. Säure von derselben Bereitung gedient hatte, mit welcher Analyse VIII angestellt worden war, so läfst sich annehmen, dafs die übrigen analysirten Proben ähnliche Resultate geliefert haben würden, wären sie bei 120° getrocknet worden, wie die Säure (h), da dieses Präparat, ohne Erhitzung bis 120°, und nur im luftleeren Raume getrocknet, Zahlen gegeben hatte, welche mit dem Mittel der übrigen Analysen wohl übereinstimmen.

Zusammensetzung der Carminsäure.

Der einfachste Ausdruck, in welchen sich die zuletzt angeführten Zahlen übersetzen lassen, ist :

$$C_{14}\ H_7\ O_8,$$

indessen machte es die Analyse des erwähnten Kupfersalzes

*) Carminsäure, welche nicht vorher im luftleeren Raum, oder bei 100° getrocknet worden ist, schmilzt bei 120°.

wahrscheinlich, dafs dieser Ausdruck verdoppelt und die Zusammensetzung der Carminsäure durch die Formel :

$$C_{28}\ H_{14}\ O_{16}$$

ausgedrückt werden mufs. Zur Uebersicht stelle ich die berechneten Werthe dieser Formel mit den Mittelzahlen von Analyse IX und X zusammen :

		Theorie		Versuch
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	54,19	54,13
14 „	Wasserstoff	14	4,52	4,62
16 „	Sauerstoff	128	41,29	41,25
		310	100,00	100,00.

Aus dem vorstehenden Versuche ergiebt sich, dafs die beste Methode für die Darstellung reiner Carminsäure darin besteht, dafs man die wässerige Cochenilleabkochung mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, von neuem mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung niederschlägt und dieselbe Zersetzung wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene Carminsäurelösung wird zur Trockene verdampft, in siedendem absolutem Alkohol gelöst, mit carminsaurem Bleioxyd digerirt und endlich mit Aether vermischt, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu fällen. Das Filtrat liefert beim Abdampfen die Carminsäure rein.

Eigenschaften der Carminsäure.

Auf beschriebene Weise dargestellt, hat die Carminsäure folgende Eigenschaften. Sie stellt eine purpurbraune, zerreibliche Masse dar, unter dem Mikroscope durchsichtig erscheinend; bei feiner Zertheilung nimmt sie eine schönrothe Farbe an. Sie löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, sie ist nur wenig löslich in Aether; die alkoholische Lösung der *reinen* Säure wird indessen nicht von Aether gefällt. Sie löst sich

ohne Zersetzung in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Chlor, Jod und Brom zerlegen die Carminsäure; das letztere giebt beim Erwärmen oder nach einigem Stehen einen gelben, in Alkohol löslichen Niederschlag. Auch durch Salpetersäure, selbst sehr verdünnte, wird die Carminsäure zersetzt. Ich werde sogleich auf diese Zersetzung zurückkommen.

Die Säure verträgt eine Temperatur von 136°, ohne sich zu verändern. Darüber hinaus erhitzt, entwickelt sich eine saure Flüssigkeit; bei der Rothglühhitze schwillt sie auf und stöfst eine kleine Menge rother Dämpfe aus, welche sich condensiren, aber keine Spur ölartiger Materien.

Die wässerige Lösung hat eine schwach saure Reaction; sie absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff. Ein Sauerstoffvolum, welches mit Carminsäurelösung Monate lang über Quecksilber abgesperrt war, erlitt keine Veränderung. Die wässerige Lösung wird weder durch die fixen Alkalien, noch durch Ammoniak gefällt, nur die Farbe geht in Purpur über; in der alkoholischen Lösung hingegen entstehen purpurrothe Niederschläge. Die alkalischen Erden erzeugen purpurfarbige Fällungen; schwefelsaure Thonerde giebt keinen Niederschlag, aber auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak fällt die Carminsäure sogleich als prachtvoll carminrother Lack. Essigsaures Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd, geben purpurrothe Niederschläge. Der Silberniederschlag zersetzt sich aufserordentlich leicht mit Ausscheidung von Silber; auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silberoxyd entstehen röthliche Fällungen; Zinnchlorür und Zinnchlorid geben keine Niederschläge, erzeugen aber eine tief carminrothe Färbung.

Da der saure Charakter der Carminsäure so wenig ausgesprochen ist, so stiefs ich bei der Atomgewichtsbestimmung auf

beträchtliche Schwierigkeiten und nur zögernd und mit Zurückhaltung wage ich, die oben angeführte Formel aufzustellen. Verschiedene Versuche wurden angestellt, um Natron-, Baryt-, Blei- und Kupferverbindungen darzustellen, allein nur die Analyse der letzteren lieferte Resultate, welche sich bei Proben verschiedener Bereitungen gleich blieben. Es scheint, dafs sich die Carminsäureverbindungen mit Salzen vereinigen können, wenigstens hielt es aufserordentlich schwer, die Fällungsmittel aus den Salzen auszuwaschen. Ich übergehe verschiedene Natron-, Baryt- und Bleibestimmungen, da sie kein befriedigendes Ergebnifs hatten, und führe nur die Resultate an, die ich bei der Analyse des Kupfersalzes erhielt.

Carminsaures Kupferoxyd.

Das Salz wurde dargestellt, indem eine wässerige Lösung reiner Carminsäure mit Essigsäure versetzt und mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt wurde, mit der Vorsicht, dafs ein grofser Ueberschufs von Carminsäure in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde durch Decantiren gewaschen, wobei viel verloren ging, und getrocknet. So stellte er eine broncefarbige, harte Masse dar, welche sich nur schwierig pulvern liefs. Es wurden zwei Proben (a und b) zu verschiedenen Zeiten dargestellt.

I. 0,2800 Grm. carminsaures Kupferoxyd (a), bei 100° getrocknet, gaben durch Verbrennung, Behandlung mit Salpetersäure und Wiedererhitzen, 0,0330 Grm. Kupferoxyd.

II. 0,3782 Grm. carminsaures Kupferoxyd (b) gaben 0,0426 Grm. Kupferoxyd.

III. 0,4702 Grm. carminsaures Kupferoxyd (b) gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,8210 Grm. Kohlensäure und 0,1743 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kupferoxyd	11,78	11,27	»
Kohlenstoff	»	»	47,62
Wasserstoff	»	»	4,12,

welche Procente mit der Formel :

$$CuO, C_{28} H_{14} O_{16}$$

übereinstimmen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Kupferoxyd	39,6	11,33	11,52
28 »	Kohlenstoff	168	48,05	47,62
14 »	Wasserstoff	14	4,01	4,12
16 »	Sauerstoff	128	36,61	36,74
		349,6	100,00	100,00.

Einwirkung der Salpetersäure auf Carminsäure.

Darstellung der Nitrococcussäure. — Bei der Behandlung des „Carmins“ (Carminsäure) mit Salpetersäure, erhielten Pelletier und Caventou weifse saure Krystalle, welche der Oxalsäure glichen, sich jedoch davon in mancher Hinsicht unterschieden. Arppe fand, dafs diese Krystalle nichts anderes als Oxalsäure waren. Bei meinen Versuchen erhielt ich folgende Resultate :

Ein und ein halb Pfund roher Carminsäure wurde nach und nach in zehn Pfund Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht eingetragen und bei gelinder Wärme digerirt. Eine heftige Entwickelung von salpetriger Säure erfolgte auf jeden Zusatz von Carminsäure. Nachdem Alles eingetragen war und die Einwirkung etwas nachgelassen hatte, wurde die Mischung etwa zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Bei diesem Zeitpunkt war der gröfste Theil der Salpetersäure verdampft und die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen, welcher sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Oxalsäure mit einer neuen Säure erwiefs.

Zur Trennung der Oxalsäure wurde die Krystallmasse in siedendem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so lange noch ein Niederschlag sich bildete. Das gefällte Bleisalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat lieferte eine reichliche Quantität prismatischer Krystalle von Oxalsäure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit Thierkohle vollkommen weifs erhalten wurden.

Die von dem oxalsauren Bleioxyd abfiltrirte gelbe Flüssigkeit setzte beim Concentriren eine neue Menge Bleioxalat ab, beim weiteren Abdampfen und Abkühlen schofs eine reichliche Menge gelber rhombischer Prismen an. Nach dem Abtropfen und Trocknen wurden diese Krystalle in siedendem Wasser gelöst, woraus die Säure beim Erkalten schön krystallisirt und frei von Blei sich absetzt. Um der Reinheit gewifs zu seyn, wurde sie noch zweimal umkrystallisirt.

Die Säure, für welche ich den Namen *Nitrococcussäure* vorschlage, wurde mehrfach dargestellt, indem ich mit gleichem Erfolge Carminsäure oder carminsaures Bleioxyd anwendete.

Zusammensetzung der Nitrococcussäure.

Die Verbrennungen wurden, wenn nicht anders bemerkt, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt. Bei der Analyse vier verschiedener Präparate, sämmtlich bei 100° getrocknet, wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,3152 Grm. Nitrococcussäure (a) gaben 0,3892 Grm. Kohlensäure und 0,0561 Grm. Wasser.

II. 0,2500 Grm. Nitrococcussäure (a) gaben 0,3080 Grm. Kohlensäure und 0,0445 Grm. Wasser. Diese Analyse verdanke ich Hrn. Nicholson.

III. 0,3068 Grm. Nitrococcussäure (a) gaben 0,3820 Grm. Kohlensäure und 0,0502 Grm. Wasser.

IV. 0,4498 Grm. Nitrococcussäure (b) gaben 0,5626 Grm. Kohlensäure und 0,0757 Grm. Wasser.

V. 0,4461 Grm. Nitrococcussäure (c) gaben 0,5515 Grm. Kohlensäure und 0,0777 Grm. Wasser.

VI. 0,4503 Grm. Nitrococcussäure (d) gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,5585 Grm. Kohlensäure und 0,0757 Grm. Wasser.

VII. 0,4796 Grm. Nitrococcussäure (c) gaben, gleichfalls mit Kupferoxyd verbrannt, mit Vorlegung eines zwölf Zoll langen Kupferpfropfens zur Zersetzung von Stickstoffoxyd, 0,5882 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	33,67	33,60	33,95	34,11	33,72	33,82	33,44
H	1,98	1,98	1,82	1,87	1,93	1,87	1,89.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde die Nitrococcussäure mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt.

VIII. 0,6808 Grm. Nitrococcussäure (b) bei 100° getrocknet, gaben 84 C.C. feuchten Stickstoff bei 6°,5 C. und 0,7585 Millim. Barometerstand.

IX. 0,7162 Grm. Nitrococcussäure (c) gaben 91,5 C.C. feuchten Stickstoff bei 17°,5 C. und 0,7641 Millim. Barometerstand.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Stickstoffprocente :

	VIII.	IX.	Mittel
Stickstoff	15,03	14,92	14,97.

X. Bei diesem Versuch wurde der Stickstoff nach Bunsen's*) Methode (Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd und Kupferspähnen in zugeschmolzener Röhre und Bestimmung des Volumverhältnisses zwischen Stickstoff und Kohlensäure). Es wurden folgende Volumina beobachtet :

	Vol.	Temp. ° C.	Quecksilberdr. Meter	Barometer Meter
Kohlens. u. Stickstoff (feucht)	123	20,7	0,0640	0,7543
Stickstoff	22,2	20,0	0,1650	0,7529.

*) Diese Annal. Bd. XXXVII S. 27.

Die Quecksilbersäule in der Wanne und der Barometersäule sind für die Temperatur corrigirt.

Kohlensäure und Stickstoff auf 0° C. und 1 M. reducirt	= 76,84
Stickstoff	= 12,16
Kohlensäure	64,68.

Hieraus ergiebt sich:

Stickstoffäquivalente : Kohlenstoffäquivalente = 12,16 : 64,68 = 1 : 5,32.

Die vorstehenden Analysen führen für die Nitrococcussäure zu der Formel:

$$C_{16}\ H_5\ N_3\ O_{18},$$

welche durch die Analyse verschiedener Salze bestätigt wird:

			Theorie	Mittel der Versuche
16	Aeq.	Kohlenstoff	96	33,45	33,75
5	„	Wasserstoff	5	1,74	1,91
3	„	Stickstoff	42	14,63	14,97
18	„	Sauerstoff	144	50,18	49,37
			287	100,00	100,00.

Analyse VII, bei welcher eine grofse Lage Kupferdrehspähne angewendet worden war, gab 33,44 pC. Kohlenstoff und 1,89 pC. Wasserstoff; Zahlen, welche so nahe als möglich mit den theoretischen Werthen übereinstimmen. Die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas sind, wie immer, etwas zu hoch ausgefallen, während die nach Bunsen's Methode ein sehr scharfes Resultat geliefert hat. Das Verhältnifs der Kohlenstoffäquivalente zu den Stickstoffäquivalenten wurde gefunden wie 5,32 : 1 oder wie 16 : 3,007. Mit Zugrundelegung der Kohlenstoffbestimmung VII ergaben sich aus diesem Verhältnifs 14,67 pC. Stickstoff, welches mit dem theoretischen Werthe 14,63 zusammenfällt.

Die Säure, wie sie aus der Auflösung anschiefst, enthält

Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert. Vier Versuche gaben folgende Resultate :

0,4800	Grm.	Säure	verloren	0,0289	Grm.	= 6,02	pC.	Wasser.
0,6613	»	»	»	0,0395	»	= 5,97	»	»
0,6586	»	»	»	0,0385	»	= 5,84	»	»
0,4804	»	»	»	0,0289	»	= 6,01	»	»

im Mittel 5,96.

Dieses Mittel entspricht sehr genau der Formel :

$$C_{16}\ H_5\ N_3\ O_{18} + 2\ aq,$$

wie man bei Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe sieht :

		Theorie		Mittel d. Versuche
1 Aeq. Nitrococcussäure bei	100°	287	94,10	94,04
2 » Wasser		18	5,90	5,96
		305	100,00	100,00.

Eigenschaften der Nitrococcussäure.

Sie krystallisirt in rhombischen Platten von rein gelber Farbe, welche je nach den Umständen, unter denen sie sich bilden, ein verschiedenes Ansehen haben. Die Säure ist löslich in kaltem, aber viel löslicher in heifsem Wasser; sie löst sich ebenfalls in Alkohol und sehr leicht in Aether. Alle diese Lösungen färben die Haut gelb. Sie löst Eisen und Zink auf, wobei sie sich dunkel färbt. Schwefelammonium zersetzt die Säure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer neuen, bis jetzt noch nicht untersuchten Säure. Alle Salze der Nitrococcussäure sind löslich in Wasser, die meisten auch in Alkohol; beim Erhitzen detoniren sie mit grofser Heftigkeit.

Verbindungen der Nitrococcussäure.

Nitrococcussaures Kali. — Ich habe dieses Salz auf verschiedene Arten dargestellt.

a. Eine Auflösung der Säure in siedendem Wasser wurde genau mit kohlensaurem Kali gesättigt. Beim Verdampfen und Abkühlen schofs das Salz in kleinen gelben Krystallen an, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

b. Eine Lösung der Säure in Aether wurde vorsichtig mit einer alkoholischen Kalilösung gefällt; der blafsgelbe Niederschlag wurde mit Aether gewaschen, getrocknet und in der möglichst kleinen Menge kalten Wassers gelöst. Als diese Lösung mit etwa dem fünffachen Volum absoluten Alkohols vermischt wurde, setzte sich das Salz nach einiger Zeit in wohl ausgebildeten Krystallen ab, welche mit Aether gewaschen und getrocknet wurden. Auf Zusatz des Waschäthers zu der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge des Salzes erhalten. Die letztere Darstellungsmethode ist weniger umständlich als die erstere.

I. 0,5469 Grm. Kalisalz (a) bei 100° getrocknet, wurden in kleinen Mengen siedenden Wassers gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Aus der im Wasserbade eingetrockneten Masse wurde die Nitrococcussäure mit Aether entfernt und der Rückstand geglüht. Es wurden 0,2606 Grm. schwefelsauren Kalis erhalten.

II. 0,4383 Grm. Kalisalz (b) bei 132° C. getrocknet, gaben 0,2103 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,6251 Grm. Kalisalz (b) bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6064 Grm. Kohlensäure und 0,0662 Grm. Wasser.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	»	»	26,46
Wasserstoff	»	»	1,18
Kali	25,74	25,92	»

welche zu der Formel :

$$2\,KO,\,C_{16}\,H_2\,N_2\,O_{16}$$

führen, wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

		Theorie		Mittel d. Versuche
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	26,45	26,46
3 »	Wasserstoff	3	0,83	1,18
3 »	Stickstoff	42	11,57	»
16 »	Sauerstoff	128	35,26	»
4 »	Kali	94	25,89	25,83
2 »	nitrococcussaures Kali	363	100,00.	

Es gelang mir nicht, ein Kalisalz mit 1 Aeq. fixer Basis darzustellen; ich sättigte ein bestimmtes Gewicht Säure mit kohlensaurem Kali und setzte dem gebildeten zweibasischen Salze dasselbe Gewicht Säure zu, allein beim Waschen der Masse mit Aether wurde der gröfsere Theil des Säureüberschusses hinweggenommen und das zweibasische Salz blieb zurück.

Nitrococcussaures Ammoniak. — Ich erhielt dieses Salz durch Einleiten eines Ueberschusses trocknen Ammoniakgases durch eine ätherische Lösung der lufttrocknen Säure. Die Flüssigkeit trübte sich und setzte nach einiger Zeit Büschel von Nadeln ab, welche sehr fest an den Wänden des Gefäfses anhingen. Diese wurden abgestofsen, mit Aether gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Das Salz ist flüchtig, es sublimirt beim Erwärmen, wahrscheinlich unter Zersetzung.

I. 0,6011 Grm. im luftleeren Raume getrockneten Ammoniaksalzes wurden in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche alsbald die Säure in Krystallen abschied; die Mischung wurde im Wasserbade zur Trockene verdampft, die Nitrococcussäure mit Aether entfernt und aus dem Waschäther eine Spur von Ammoniumplatinchloridlösung durch alkoholische Platinchloridlösung gefällt. Der

Kohlenstoff 23,64
Wasserstoff 1,26
Silberoxyd 38,10,

Procente, welche mit der Zusammensetzung eines nitrococcussauren Silberoxyds nicht vereinbar sind.

Durch Zersetzung einer heifsen Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, wurde eine neue Säure erhalten, durchaus verschieden von der Nitrococcussäure. Sie krystallisirte in langen Nadeln, wenig löslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ich enthalte mich, auf die Beschreibung dieser Säure näher einzugehen, ehe ich ihr Studium vollendet habe.

Um Zersetzung zu vermeiden, wurde das nitrococcussaure Silberoxyd ohne Mitwirkung der Wärme dargestellt durch Auflösung von kohlensaurem Silberoxyd in wässeriger Lösung der Säure und Verdampfung der filtrirten Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume. Das Salz krystallisirte in langen, voluminösen, nadelartigen Krystallen von gelber Farbe. Beim Trocknen bei 100° wurde das gepulverte Salz tief orangegelb.

Dieses Salz ist löslich in Wasser und Alkohol; es explodirt beim Erhitzen. Eine kleine Quantität kann durch langsam steigende Erhitzung ohne Detonation zersetzt werden; aber bei einem Versuche, eine Quantität dieses Salzes, die noch nicht einen halben Gramm betrug, zu zersetzen, explodirte es mit so furchtbarer Heftigkeit, dafs das kupferne Luftbad zertrümmert und Porcellanstücke durch das Kupferblech getrieben wurden. Die wenige Augenblicke vor der Explosion abgelesene Temperatur betrug 200°. — Das Silber mufste daher als Chlorid bestimmt werden.

I. 0,4698 Grm. Silbersalz (a), bei 100° getrocknet, in Salpetersäure gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, gaben 0,2675 Grm. Chlorsilber.

II. 0,5085 Grm. Silbersalz (b) gaben 0,2892 Grm. Chlorsilber.

III. 0,8184 Grm. Silbersalz (a) gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,5700 Grm. Kohlensäure und 0,0554 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	»	»	18,99
Wasserstoff	»	»	0,75
Silberoxyd	46,03	45,97	»

entsprechend der Formel :

$$2\,AgO,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16},$$

wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt :

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	19,162	18,99
3 »	Wasserstoff	3	0,599	0,75
3 »	Stickstoff	42	8,383	»
16 »	Sauerstoff	128	25,549	»
2 »	Silberoxyd	232	46,307	46,00
1 »	nitrococcussaures Silberoxyd	501	100,000.	

Nitrococcussaures Kupferoxyd. — Es wurde durch Auflösung von kohlensaurem Kupferoxyd in einer Lösung der Säure erhalten. Beim Abdampfen bilden sich blasse apfelgrüne Nadeln. Ich habe sie nicht analysirt.

Die folgende Tabelle fafst die analysirten Nitrococcussäureverbindungen zusammen :

Nitrococcussäure bei 100°	$2\,HO,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16}$
— aus Wasser krystallisirt	$2\,HO,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16} + 2\,aq.$
Kalisalz	$2\,KO,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16}$
Ammoniaksalz	$2\,NH_4O,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16} + aq.$
Barytsalz	$2\,BaO,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16} + 2\,aq.$
Silbersalz	$2\,AgO,\ C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16}.$

Die Eigenschaften der Nitrococcussäure und ihrer Salze reihen sich denen an, die wir in der zahlreichen Reihe von Säuren, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe gebildet werden, zu finden gewohnt sind. Besonders nahe steht diese Säure der Kohlenstickstoffsäure und Styphninsäure, von welchen sie sich jedoch durch die gröfsere Löslichkeit ihrer Salze unterscheidet.

Wenn wir mit vielen Chemikern den Stickstoff in dieser Säure in der Form von Untersalpetersäure annehmen, so würde sich ihre Formel auf folgende Weise gestalten:

$$2\ HO,\ C_{16}\ \Big\}\begin{matrix} H_3 \\ 3\ NO_4 \end{matrix}\Big\}O_4$$

und wir müfsten sie als das Substitutionsproduct einer stickstofffreien Säure:

$$2\ HO,\ C_{16}\ H_6\ O_4$$

betrachten.

Als ich zuerst diese Versuche begann, hielt ich es nicht für unwahrscheinlich, dafs eine solche Beziehung zwischen der Carminsäure und der Nitrococcussäure bestehen möge, allein die Analyse beider, sowie die gleichzeitige Bildung einer grofsen Menge Oxalsäure während des Oxydationsprocesses zeigte, dafs diese Ansicht irrig war und dafs die Nitrococcussäure auf eine complicirtere Weise aus der Carminsäure entsteht. Ich machte einige Versuche, die stickstofffreie Säure, die Coccussäure darzustellen, bis jetzt aber ohne Erfolg.

Die Versuche von Cahours und Laurent, über die Oxydation des Anis- und Esdragonöles, haben uns die Anisinsäure kennen gelehrt, deren Zusammensetzung durch die Formel:

$$C_{16}\ H_6\ O_6$$

ausgedrückt wird. Dieser Ausdruck stimmt mit der Formel des hypothetischen Coccussäurehydrates überein.

Allein da Anisinsäure und Nitranisinsäure beide einbasisch sind, so war es ziemlich unwahrscheinlich, dafs eine weitere

Einführung der Elemente der Untersalpetersäure diese Säuren in eine zweibasische verwandeln sollten. Nichtsdestoweniger war es meine Absicht, die weitere Einwirkung der Salpetersäure auf diese Säuren zu studiren, als mir einige neue Versuche von Cahours über die Einwirkung einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen zu Gesicht kamen. Mittelst dieses Verfahrens ist es ihm gelungen, die Trinitronisinsäure darzustellen. Die Versuche Cahours' sind noch nicht im Detail bekannt, weshalb es mir unmöglich war, über die Identität oder Nichtidentität der Nitrococcussäure und der Trinitranisinsäure zu entscheiden. Eine kleine Menge Anisinsäure, die mir zu Gebote stand, wurde auf die von ihm beschriebene Weise behandelt; nach längerer Einwirkung schlug Wasser eine Säure nieder, deren Unlöslichkeit zu dem Schlusse berechtigt, dafs diese Säuren nur isomer sind.

Untersuchung der Mutterlauge, aus welcher die Carminsäure abgeschieden worden war.

Als die Mutterlauge der Carminsäure durch Schwefelwasserstoffsäure von dem aufgelösten Bleioxyd befreit und zur Syrupconsistenz concentrirt wurde, setzte sich eine kreideartige Materie ab, welche durch Filtration getrennt und als ein krystallinischer Körper erkannt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Concentriren noch etwas mehr von demselben und trocknete alsdann zu einer weichen zähen Masse ein, welche sich theilweise in Alkohol löste, der Rest war in Wasser löslich. Der Auszug von 3 Pfunden Cochenille gab 5 Unzen von dieser weichen Masse, welches zeigt, von wieviel fremden Substanzen der Farbstoff durch Fällung mit einem Bleisalz befreit wird. Diese gelatinöse Materie scheint von sehr complicirter Natur; ich habe sie noch nicht hinreichend untersucht.

Der krystallinische Körper wurde, um ihn rein zu erhalten, mit kaltem Wasser gewaschen, dann ein paar Mal in siedendem

Wasser gelöst und durch Abdampfen krystallisirt. Die Reinigung wurde vollendet, indem die Lösung in möglichst wenig Wasser einige Minuten mit Thierkohle im Sieden erhalten, filtrirt und abgekühlt wurde; die ganze Flüssigkeit erfüllte sich mit seideglänzenden Krystallen, welche auf dem Filter zu einer papierartigen Masse von seidigem Ansehen eintrockneten. In drei Darstellungen wurden vier Theile des krystallinischen Stoffes von 1000 Theilen Cochenille erhalten.

I. 0,4918 Grm. Substanz (a) im luftleeren Raume getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,0705 Grm. Kohlensäure und 0,2838 Grm. Wasser.

II. 0,5680 Grm. Substanz (b) gaben 1,2416 Grm. Kohlensäure und 0,3160 Grm. Wasser.

III. 0,4700 Grm. Substanz (b) gaben 1,0210 Grm. Kohlensäure und 0,2660 Grm. Wasser. Diese Analyse hatte Hr. Nicholson die Güte auszuführen.

Der Stickstoff, dessen Gegenwart ein qualitativer Versuch nachgewiesen hatte, wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt.

IV. 0,5046 Grm. Substanz (a) gaben, beim Verbrennen mit Natronkalk, 0,6131 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

V. 0,5076 Grm. Substanz (b) gaben 0,6239 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	59,36	59,62	59,25	»	»
Wasserstoff	6,41	6,18	6,29	»	»
Stickstoff	»	»	»	7,62	7,71,

entsprechend als einfachsten Ausdruck der Formel :

$$C_{18}\ H_{11}\ N\ O_8,$$

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

		Theorie		Mittel d. Vers.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	59,668	59,41
11 „	Wasserstoff	11	6,077	6,29
1 „	Stickstoff	14	7,735	7,66
6 „	Sauerstoff	48	26,520	26,64
		181	100,000	100,00.

Mehrfach wiederholte sorgfältige Versuche zeigten, dafs dieser Körper keinen Schwefel enthält.

Ich bin bis jetzt nicht im Stande gewesen, irgend eine Verbindung hervorzubringen, durch welche ich die eben gegebene empyrische Formel hätte controliren können; ich versuchte eine Bleiverbindung darzustellen durch Zusatz von ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd zur wässerigen Lösung der Substanz, der voluminöse Niederschlag bestand aber gröfstentheils aus Bleioxyd.

Die krystallinische Substanz ist löslich in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser, sie ist unlöslich in Alkohol und Aether. Chlorwasserstoffsäure löst den Körper, beim Abdampfen entweicht aber die Säure unter Zurücklassung der Substanz in gröfseren Krystallen. In Salpetersäure löste sie sich mit schwacher Gasentwickelung, die Lösung lieferte beim Verdampfen lange Krystalle, welche wahrscheinlich eine neue Säure sind. Wenn sich die Salpetersäurelösung erhitzt, so erfolgt eine heftige Einwirkung und das Zersetzungsproduct geht verloren, häufig wird hierbei die Substanz durch Ausscheidung von Kohle geschwärzt. Sie ist löslich in Ammoniak, woraus sie beim Verdampfen unverändert wieder erhalten wird. Ebenso in den fixen Alkalien; Säuren schlagen sie aus dieser Lösung wieder nieder.

In einer kurzen Abhandlung: „Baldriansäure und ein neuer

Körper aus Käsestoff", beschreibt Prof. v. Liebig *) eine Substanz, welche er erhielt durch Schmelzen von Caseïn mit Kalihydrat, bis sich neben Ammoniak Wasserstoffgas anfing zu entwickeln. Die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, lieferte ein Aggregat feiner Nadeln, welche durch wiederholtes Auflösen in kohlensaurem Kali und Fällen mit Essigsäure gereinigt wurden. Eine vorläufige Analyse führte zu der Formel :

$$C_{18}\ H_9\ N\ O_5,$$

deren procentische Werthe mit der von mir gefundenen nahe übereinstimmen. Die Eigenschaften beider Körper gleichen sich in so hohem Grade, dafs ich beide für identisch zu halten geneigt bin, eine Vermuthung, in welcher ich bestärkt werde durch Vergleichung meines Körpers mit einer Probe des aus Caseïn dargestellten Stoffes, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Hofmann **) verdanke. Fernere Untersuchungen werden diesen Punkt zur Entscheidung bringen; mittler Weile enthalte ich mich, den Krystallen aus Cochenille einen Namen zu geben, da Liebig neuerlichst für den aus Caseïn dargestellten Körper den Namen Tyrosin ***) vorgeschlagen hat.

Da der letztere Körper offenbar aus einem Oxydationsprocefs hervorgeht und ich zufällig die weifsen Krystalle aus Cochenille zum ersten Male aus der Mutterlauge des durch das basische Bleinitrat gefällten Farbstoffes gewann, so hielt ich es für möglich, dafs diese Substanz der Einwirkung der durch den Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzten Salpetersäure auf die thierische Materie ihre Entstehung verdanke. Diese Vermuthung erwiefs sich jedoch als ungegründet, denn bei späteren Versuchen, bei welchen nur essigsaures Bleioxyd angewendet

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 127.

**) Diese Probe war von Hrn. Prof v. Liebig selbst dargestellt. A. W. H.

***) Diese Annal. Bd. LX S.

worden war, wurden die Krystalle ebenfalls und zwar in derselben Menge erhalten. Man kann also annehmen, dafs dieser Körper in dem getrockneten Insekte fertig gebildet enthalten ist.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sey es mir gestattet, meinem Freunde, Hrn. Dr. Hofmann, für werthvolle Anleitung zu chemischer Forschung und gütigen Rath im Laufe dieser Arbeit meinen Dank auszudrücken *).

Ueber einige flüchtige Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims durch Manganhyperoxyd und Chromsäure, unter Mitwirkung von Schwefelsäure;

von *Gustav Guckelberger.*

Seit einer Reihe von Jahren hat man auf eine Untersuchung von Mulder hin das Albumin, Fibrin und Caseïn als Verbindungen von Schwefel oder von Schwefel und Phosphor mit einem für schwefelfrei gehaltenen und mit dem Namen *Protein* bezeichneten Körper angenommen. Gegen diese Ansicht sind jedoch in neuester Zeit gewichtige Gründe angeführt worden, welche sich auf wiederholte genaue Untersuchungen stützen.

*) Es dürfte für die deutschen Leser dieser trefflichen Untersuchung einiges Interesse haben, zu erfahren dafs der Autor derselben der nämliche ausgezeichnete Mann ist, welcher das in Grofsbrittanien wohlbekannte grofsartige Fabrikgeschäft von gepreſsten Papieren und Buchbinderarbeiten in London begründet hat und leitet.

J. L.

Der wichtigste von allen Gründen ist offenbar der, dafs weder nach der von Mulder selbst gegebenen Vorschrift, noch nach irgend einer anderen Methode ein schwefelfreier Körper aus Albumin u. s. w. dargestellt werden kann. Diese Beobachtung ist von Fleitmann gemacht und von Mulder in neuester Zeit selbst bestätigt worden.

Es läfst sich nicht leugnen, dafs damit der Proteïntheorie die Basis genommen ist, denn diese Theorie stützt sich ja auf einen Körper, der sich durch Einwirkung von Kali auf Albumin u. s. w., und durch Fällung der alkalischen Lösung durch Essigsäure darstellen lasse und schwefelfrei sey, und es bedarf defshalb wohl keiner weiteren Gründe, um die Wiederaufnahme der Untersuchung der Blutbestandtheile und des Caseïns zu rechtfertigen.

Wenn man nach der Ursache fragt, warum das Albumin, Fibrin und Caseïn, bei der Behandlung mit Kali, ihren Schwefel nicht vollständig verlieren, so ist die erste Antwort die, der Schwefel ist darin in zweierlei Form enthalten, er ist mit zwei Gruppen von Atomen verbunden, wovon die eine bei der Behandlung mit Kali ihren Schwefel wahrscheinlich gegen Sauerstoff unter gleichzeitiger weitern Zersetzung abgiebt, die andere nicht. Das Cystin und Taurin geben die deutlichsten Beispiele, dafs im Organismus Schwefelverbindungen beider Art vorkommen, oder wenigstens aus Flüssigkeiten, die aus dem Organismus stammen, erhalten werden können. Das Verhalten der Blutbestandtheile und des Caseïns gegen Kali giebt den deutlichsten Beweis, dafs sie nicht als einfache Verbindungen von Schwefel mit einem Radicale zu betrachten sind, nach Art der Schwefelmetalle oder des Schwefeläthyls, Schwefelallyls u. s. w., es deutet sogleich darauf hin, dafs man es nicht mit einer einzigen Gruppe von Atomen, sondern mit mehreren Gruppen von Atomen zu thun hat, welche als nähere Bestandtheile zu be-

trachten sind. Das Albumin u. s. w. mögen vergleichbar seyn mit dem Salicin, oder, um einen stickstoffhaltigen complexeren Stoff als Beispiel zu wählen, mit Amygdalin, welches letztere durch einfache Spaltung Bittermandelöl, Blausäure, Zucker und Wasser liefert, die als die näheren Bestandtheile zu betrachten seyn dürften, während ersteres, mit demselben Emulsin zusammengebracht, in Zucker und Saligenin zerfällt. Das Amygdalin besteht vielleicht gleichfalls nur aus zwei näheren Bestandtheilen, von denen der eine Zucker ist, der andere durch die Elemente der Blausäure und des Bittermandelöls dargestellt werden möchte.

Der Grund, warum über die wahre Zusammensetzung der Blutbestandtheile noch so wenig Licht verbreitet ist, beruht allein auf der Untersuchungsmethode; die Elementaranalyse einzig und allein sollte hierüber entscheiden, während doch die Reihe der isomeren Aetherarten, die unendlich einfacher in ihrer Zusammensetzung sind, den klarsten Beweis liefert, dafs die Elementaranalyse nicht ausreicht; einen eben so schlagenden Beweis liefert das Salicin, dessen procentische Zusammensetzung lange bekannt war, ehe man seine wahre Constitution kennen lernte, erst als eine andere Untersuchungsmethode in Anwendung gebracht worden und Piria die Zersetzungsproducte des Salicins durch Säuren und bei der Gährung studirte, gelang es ihm, die wahre Zusammensetzung desselben zu ermitteln.

Voraussichtlich führt diese Untersuchungsmethode bei allen complexeren organischen Verbindungen am ehesten zur Beantwortung der Frage über die wahre Zusammensetzung derselben.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig und auf's Freundlichste unterstützt durch seinen Rath, es unternommen, die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims, unter dem Einflufs von Sauerstoff zu ermitteln, um vielleicht durch dieselben zu einem klaren Begriffe von der

Zusammensetzung und der Ursache der Verschiedenheiten dieser Substanzen zu gelangen.

Ich beginne mit der Beschreibung der Zersetzungsproducte des Käsestoffs und lasse die der übrigen zur Vergleichung darauf folgen.

Der Käsestoff war durch Gerinnenlassen von abgerahmter Milch erhalten, die Molken wurden durch Abwaschen mit Wasser, zuletzt durch Auspressen, so gut als möglich entfernt, der Käsestoff hierauf in eine auf 60 — 80° erhitzte verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron eingetragen, die erhaltene Lösung mehrere Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen, dann die gebildete Haut mit Vorsicht abgenommen und die nur noch wenig trübe Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das ausgeschiedene Coagulum wurde jetzt mit heifsem Wasser so lange wiederholt angerührt und wieder ausgepreſst, bis das Waschwasser zuletzt ganz klar ablief. Eine Probe dieses Käsestoffs enthielt nur noch Spuren von Fett, so dafs die Behandlung mit Aether und Alkohol unterblieb, da der unvermeidliche Rückhalt von Aether ohnehin von Einflufs auf die Producte hätte seyn können.

Was das Mischungsverhältnifs von Käsestoff, Schwefelsäure, Braunstein und Wasser anbelangt, so hat sich durch Erfahrung das folgende als das Beste erwiesen :

1 Thl. trockener Käsestoff,
3 Thle. Braunstein,
4½ „ englische Schwefelsäure,
30 „ Wasser.

Man verdünnt zuerst die Schwefelsäure mit ihrem doppelten Gewichte Wasser und trägt in diese Mischung, wenn sie auf etwa 40 — 50° erkaltet ist, den so fein als möglich gepulverten Käsestoff unter beständigem Umrühren allmälig ein; nach

einigen Stunden ist er vollkommen gelöst, die Lösung besitzt je nach der Temperatur der Schwefelsäure eine mehr oder weniger braune oder violette Farbe, auf ihrer Oberfläche findet sich der geringe Rest von Fett, der noch im Käsestoff war, abgeschieden und kann mit Leichtigkeit abgenommen werden. Es hat sich gezeigt, dafs die Destillation leichter von Statten geht und dafs die Ausbeute an flüchtigen Producten reichlicher ist, wenn die Lösung des Käsestoffs in Schwefelsäure einige Zeit gestanden hatte, sie wurde defshalb stets Tags zuvor bereitet, dann mit der Hälfte des zuzusetzenden Wassers verdünnt und zum Braunstein in das Destillirgefäfs gegeben, nachdem Alles gut gemischt war, wurde der Rest des Wassers zugesetzt und die Destillation begonnen.

Die Destillirgefäfse müssen von Glas und so grofs seyn, dafs sie von der Mischung nur zur Hälfte erfüllt werden, trotzdem läfst sich das Uebersteigen nicht immer verhindern, die Mischung geräth im Anfang der Operation in ein lebhaftes Aufschäumen, welches, einmal angefangen, durch Entfernung des Feuers nicht vermindert werden kann. Am zweckmäfsigsten wurde gefunden, an einer Portion Käsestoff, z. B. ½ Pfund, zweimal zu destilliren, d. h. man löst diese Portion in der nöthigen Menge Schwefelsäure, setzt aber zuerst nur die Hälfte der dem oben angegebenen Verhältnisse entsprechenden Menge Braunstein zu und destillirt so lange, als etwas Riechendes übergeht, setzt dann zum Rückstand in der Retorte den Rest des Braunsteins und so viel Wasser, dafs die Mischung ihr ursprüngliches Volum wieder annimmt und fährt dann mit der Destillation fort. Für gute Abkühlung mufs ganz besonders Sorge getragen werden. Die Bildung der flüchtigen Producte geht besonders im Anfange so rasch vor sich, dafs man bei einer Abkühlung, wie sie durch — 15° Lufttemperatur von selbst gegeben ist, doch beträchtliche Verluste erleidet.

Eigenschaften des Destillates.

Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, sehr scharfen, zum Husten und Thränen reizenden Geruch, welcher vorherrschend bleibt, bis etwa die Hälfte des Retorteninhalts überdestillirt ist, allmälig wird er milder und zuletzt tritt ein an Blausäure oder Bittermandelöl erinnernder Geruch an seine Stelle; eine spärliche Menge einer weifsen flockigen Substanz schwimmt in der fast klar zu nennenden, farblosen Flüssigkeit herum; die Reaction ist eine stark saure.

Qualitative Prüfung.

Schon mehrfach ist die Beobachtung gemacht worden, dafs sich bei Einwirkung von oxydirenden Stoffen auf organische Körper Blausäure bilde; es wurden defshalb auch gleich die ersten Portionen des Destillates nach der bekannten Methode mit Eisenoxydoxydullösung geprüft, es konnte jedoch keine Spur aufgefunden werden; der Versuch ward oftmals mit neuen Destillaten und zu verschiedenen Zeiten der Destillation wiederholt, aber stets mit verneinendem Resultate.

Zur Entfernung der Säuren wurde das Destillat mit Kreide geschüttelt, dann von der vollkommen neutralen Flüssigkeit etwa die Hälfte abdestillirt. Der Rückstand weiter abgedampft, der gelöste Kalk durch kohlensaures Natron abgeschieden und die eingetrockneten Natronsalze mit Schwefelsäure zerlegt, liefs ölartige Säuren, darunter dem Geruch nach Valeriansäure und Essigsäure erkennen.

Das Destillat war vollkommen neutral, säuerte sich jedoch nach kurzer Zeit an der Luft; gegen Reagentien verhielt es sich wie eine Lösung von Aldehyd; mit Kalilauge vermischt und erwärmt, entstand ein gelbbrauner, harziger Körper, mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak versetzt und er-

wärmt, erhielt man einen Silberspiegel von vollkommener Reinheit.

Zur Concentrirung der nichtsauren Producte wurde wiederholt rectificirt und zuletzt eine milchige Flüssigkeit erhalten, auf deren Oberfläche eine Schicht eines gelben Oels schwamm, welchem der scharfe Geruch des Destillates im höchsten Grade zukam.

Die milchige, von dem eben erwähnten Oele getrennte Flüssigkeit klärte sich in der Kälte nach einiger Zeit auf, unter Abscheidung einiger Tropfen eines schweren Oels, welches die Eigenschaft besafs, sich an der Luft in eine weifse krystallinische Masse zu verwandeln.

Die nicht sauren Producte.

Nachdem durch wiederholte Destillationen eine zur Trennung in die verschiedenen Bestandtheile hinreichend erscheinende Quantität des gelben ölartigen Körpers erhalten war, wurde derselbe in einen Kolben gebracht und durch vorsichtige Destillation im Wasserbade eine vorläufige Trennung versucht; damit die minder flüchtigen Bestandtheile immer wieder zurückfliefsen konnten, wurden die Dämpfe durch eine lange, unter einem Winkel von 120° aufsteigende Röhre geleitet. Bei einer Temperatur von 40° begann der Inhalt des Kolbens zu sieden; es destillirte eine vollkommen farblose, leicht bewegliche, in Wasser in allen Verhältnissen lösliche Flüssigkeit über, welche den erstickenden Geruch des Oeles im höchsten Grade besafs.

Die Temperatur des Wasserbades wurde so constant als möglich erhalten; als sie bis auf 50° gesteigert worden und das Sieden im Kolben aufgehört hatte, wurde die Vorlage gewechselt und das Feuer verstärkt; zwischen 65 — 70° begann der Inhalt des Kolbens auf's Neue zu sieden, die ersten Portionen des Uebergegangenen besafsen noch den erstickenden Geruch des vor-

hergehenden Destillats. Das später kommende Destillat hatte einen angenehm ätherartigen Geruch, es wurde für sich aufgesammelt.

Indessen war mit der Flüssigkeit im Kolben eine wesentliche Veränderung vor sich gegangen; die vorher homogene Flüssigkeit hatte sich in zwei nicht mehr mit einander mischbare geschieden, die eine, etwa 30 pC. von der ursprünglichen betragend, war Wasser, auf welchem die andere als ein gelbes Oel schwamm.

Bei der Kochhitze des Wassers destillirte aus diesem Flüssigkeitsgemenge ein farbloses Oel, dessen Löslichkeit in Wasser nur höchst gering war, es schwamm auf dem Wasser und roch dem Aceton unähnlich.

Als im Wasserbade nichts mehr überdestillirt werden konnte, wurde der Kolben auf's freie Feuer gesetzt und an die Stelle des aufwärtssteigenden Rohrs eine einfache Schenkelröhre mit abwärtssteigendem Ende gebracht. Im Anfange destillirte noch mehr von dem vorhergehenden Destillat, jedoch war der Geruch schon etwas bittermandelölartig; sie schwamm übrigens noch auf dem Wasser. Die Vorlagen wurden so oft gewechselt, bis die übergehenden Oeltropfen in dem mitübergehenden Wasser zu Boden sanken.

Beschreibung der einzelnen Bestandtheile.

Aldehyd der Essigsäure.

Das erste Destillat wurde mit Chlorcalcium mehrere Stunden in Berührung gelassen, dann im Wasserbade bei einer Temperatur, welche gerade hinreicht, ein beständiges Kochen zu erhalten, rectificirt. Kühlrohr und Recipient wurden mit Eis kalt erhalten. An eine genauere Bestimmung des Siedepunktes konnte bei der geringen Menge nicht gedacht werden; bei

einem Versuche schwankte er zwischen 23 und 28°. Das specifische Gewicht war bei 15° zu 0,796 gefunden. Die Substanz war vollkommen farblos, dünnflüssig, von brennendem Geschmack und erstickendem Geruch, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, säuerte sich aber rasch an der Luft; mit Kalilauge vermischt, entstand eine braune klumpige Masse; eine kleine Menge in Wasser gelöst, mit einem Tropfen Ammoniak und etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt, gab beim Erwärmen den schönsten Silberspiegel.

Der Aldehyd der Essigsäure war durch diese Eigenschaften vollständig characterisirt; die kleinen Reste wurden dazu bestimmt, durch die Ammoniakverbindung jeden Zweifel vollends zu beseitigen; sie wurden zu dem Ende mit ihrem doppelten Volum wasserfreien Aethers vermischt und in die Mischung bis zur Sättigung trockenes Ammoniakgas geleitet. Nach kurzer Zeit hatte sich die Ammoniakverbindung gebildet, die Krystalle wurden durch Abwaschen mit wasserfreiem Aether von der Mutterlauge befreit und so schnell als möglich durch Pressen zwischen vielfach gelegtem Fliefspapier getrocknet.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2770 Grm. Substanz gaben 0,4000 Grm. Kohlensäure und 0,2830 Grm. Wasser.

II. 0,2000 Grm. Substanz gaben 0,2890 Grm. Kohlensäure und 0,2070 Grm. Wasser.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde eine gewogene Menge in Wasser gelöst, welches Salzsäure enthielt, die Lösung zur Trockene verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit Platinlösung versetzt und auf bekannte Weise weiter verfahren.

III. 0,230 Grm. Substanz gaben 0,374 Grm. metallisches Platin.

IV. 0,245 Grm. Substanz gaben 0,396 Grm. metallisches Platin.

In Procenten wurden demnach erhalten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	39,35	39,40	»	»
Wasserstoff	11,30	11,50	»	»
Stickstoff	»	»	22,60	22,86
Sauerstoff	»	»	»	»

Diese Zahlen entsprechen genau der Zusammensetzung des Aldehydammoniaks, welches enthält :

4 Aeq.	Kohlenstoff	24	39,35
7 „	Wasserstoff	7	11,47
1 „	Stickstoff	14	22,95
2 „	Sauerstoff	16	26,24
1 „	Aldehydammoniak	61	100,00.

Es giebt später wieder Gelegenheit, des Aldehyds zu erwähnen, und es soll defshalb sogleich weiter zur Beschreibung der bei 65 — 70° destillirten Flüssigkeit gegangen werden.

Aldehyd der Metacetonsäure. (?)

Von allen Producten, deren Isolirung bis jetzt gelang, bot der jetzt zu beschreibende Körper die meisten Schwierigkeiten dar. Das mittelst Chlorcalcium entwässerte zweite Destillat wurde in einem Tubulatretortchen mit eingesenktem Thermometer destillirt; es fing bei 40° an zu sieden, der Siedepunkt stieg aber rasch bis auf 50°, über 50° erhöhte er sich nur sehr langsam bis auf 70°, über 70° stieg er wieder rascher. Das zwischen 50 und 70° Uebergegangene wurde nochmals rectificirt, aber auch diefsmal konnte kein constanter Siedepunkt gefunden werden, woran hauptsächlich wohl die zu kleine Quantität Substanz

schuld seyn mochte. Zu den folgenden Versuchen wurde der zwischen 55 und 60° übergegangene Theil benutzt, weil das Steigen des Siedepunktes bei dieser Temperatur etwas langsamer ging. Es war eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,79 specifischem Gewicht bei + 15°; sie mischte sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, verhielt sich gegen Pflanzenfarben neutral, an der Luft wurde sie nur langsam sauer, ziemlich rasch dagegen bei Berührung mit Platinschwarz; Kalilauge bewirkte keine durch das Gesicht wahrnehmbare Veränderung, mit salpetersaurem Silberoxyd konnte kein Metallspiegel erhalten werden. Durch die letzteren Reactionen war wenigstens die Gewifsheit gegeben, dafs der Aldehyd der Essigsäure vollständig entfernt sey.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2140 Grm. Substanz gaben 0,4865 Grm. Kohlensäure und 0,2010 Grm. Wasser.

II. 0,2005 Grm. Substanz gaben 0,4550 Grm. Kohlensäure und 0,1880 Grm. Wasser.

Der zwischen 60 und 65° übergegangene Theil der Flüssigkeit war seinen äufseren Eigenschaften nach nicht zu unterscheiden von dem bei 55 bis 60° überdestillirten; durch Kalilauge konnte jedoch die Beimengung einer kleinen Quantität einer fremden Substanz entdeckt werden; die Flüssigkeit färbte sich nämlich gelb, was bei der vorigen nicht der Fall war, dieser Verunreinigung ungeachtet, hoffte ich diese Substanz zur Festsetzung der Zusammensetzung benutzen zu können, denn von reinerer Substanz hatte ich kaum mehr nennenswerth.

III. 0,266 Grm. Substanz gaben 0,6050 Grm. Kohlensäure und 0,2500 Grm. Wasser.

IV. 0,2480 Grm. Substanz gaben 0,5670 Grm. Kohlensäure und 0,241 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt :

	55—60°		60—70°	
	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	61,96	61,84	62,03	62,33
Wasserstoff	10,42	10,37	10,48	10,79
Sauerstoff	27,62	27,79	27,29	26,88
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der einfachste Ausdruck für diese Zahlen ist durch die Formel : $C_3 H_3 O$ gegeben, wie sich sogleich aus der Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Zahlen ergiebt :

3 Aeq.	Kohlenstoff	18	62,06
3 »	Wasserstoff	3	10,34
1 »	Sauerstoff	8	27,60
		29	100,00.

Die Differenzen im Kohlenstoffgehalt, welche die Analysen III, IV und V zeigen, sind offenbar nicht so grofs, dafs deshalb die Richtigkeit der aufgestellten Formel bezweifelt werden müfste; es sprechen übrigens andere Gründe dagegen, welche sich aus dem Folgenden ergeben möchten.

Zur Controlirung der Analyse und Feststellung der Zusammensetzung wurde der Rest der Substanz zur Bestimmung der Dampfdichte verwendet.

Der Versuch gab folgende Zahlen :

Gewicht des Ballons mit trockener Luft	50,280 Grm.
Temperatur	8°
Barometerstand	331,9‴
Gewicht des Ballons mit Dampf . . .	50,435 Grm.
Temperatur des Wasserbades	100°
Barometerstand unverändert	
Inhalt des Ballons	175 C.C.
Rückständige Luft	0
Abgeleitete Dampfdichte	2,169.

Wenn 1 Aeq. der Substanz durch 4 Vol. Dampf repräsentirt wird, so ist ihr Gewicht in Dampfform = 2,0105.

6 Vol.	Kohlenstoff	4,9920
12 „	Wasserstoff	0,8316
2 „	Sauerstoff	2,2186
		8,0422

$$\frac{8{,}0422}{4} = 2{,}0105.$$

Die Formel : $C_6 H_6 O_2$ ist von der Art, dafs sie dem Aldehyd der Metacetonsäure, vielleicht dem Hydrat des Metacetons entspricht; es fehlen zwar zur Zeit noch alle Beweise dafür, dafs dieser Körper ein Aldehyd sey; die Säure, welche sich mit Hülfe von Platinschwarz erzeugte, ging leider verloren; zu einem Versuche, eine Ammoniakverbindung darzustellen, fehlte es an Material; die bekannten Reactionen mit Kali und Silberlösung stellten sich nicht ein. Unter den Zersetzungsproducten des Käsestoffs befinden sich aber mehrere Aldehyde und die ihnen entsprechenden Säuren; unter den Säuren findet sich, wie später gezeigt werden soll, die Metacetonsäure. Hiernach möchte die Annahme, der in Rede stehende Körper sey als Aldehyd der Metacetonsäure zu betrachten, weniger gewagt erscheinen, damit möchte zugleich auch die Voraussetzung einigermafsen

gerechtfertigt seyn, dafs 1 Aeq. 4 Vol. Dampf geben, denn bei den bis jetzt bekannten Aldehyden wurde, wie bei weitem in den meisten Fällen, dieses Verdichtungsverhältnifs beobachtet.

Ich behalte mir für spätere Zeit vor, über die Beziehungen dieser Substanz zu Aceton, mit welchem sie isomer, zu Metaceton und Metacetonsäure, so wie über sein chemisches Verhalten überhaupt, Näheres zu berichten.

Aldehyd der Buttersäure.

Diese Substanz bildet den Hauptbestandtheil des dritten Destillats; sie unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden sogleich durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser, diese ist so gering, dafs aus einer Mischung des vorhergehenden Körpers mit diesem auf Zusatz von Wasser der letztere abgeschieden wird, wenn er nicht in allzu geringer Menge zugegen ist.

Ihr Siedepunkt liegt bei 68 — 73°. Der Geruch ist ätherartig, etwas stechend, der Geschmack ist brennend, nicht unähnlich dem des Aldehyds; das specifische Gewicht wurde bei + 15° zu 0,8 gefunden. In Alkohol und Aether löst sie sich in allen Verhältnissen, gegen Pflanzenfarben verhält sie sich neutral, wird aber an der Luft mit grofser Schnelligkeit sauer. Gegen Alkalien und Ammoniak verhält sie sich genau wie ein Aldehyd; ein Stückchen Aetzkali umgiebt sich in der Flüssigkeit sogleich mit einer braunen Kruste; mit Kalilauge entstand beim gelinden Erwärmen eine braune klumpige Masse. Mit wässerigem Ammoniak bildet sich eine weifse krystallinische Masse, welche in Wasser, besonders in etwas ammoniakhaltigem, so gut wie unlöslich war; wurde in eine Silberlösung etwas von dieser Ammoniakverbindung gebracht, so erhielt man beim Erwärmen den schönsten Metallspiegel; mit concentrirter Schwefelsäure entstand eine dicke blutrothe Flüssigkeit, ohne dafs selbst beim Erwärmen eine Abscheidung von Kohle wahrnehmbar gewesen wäre.

Die Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd ergab folgende Zahlen :

I. 0,1545 Grm. Substanz gaben 0,3750 CO_2 und 0,1560 HO.

II. 0,220 Grm. Substanz gaben 0,5360 CO_2 und 0,2220 HO.

	In Procenten		In Aequivalenten berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	66,14	66,40	4 Aeq.	24	66,66
Wasserstoff	11,22	11,22	4 „	4	11,11
Sauerstoff	22,67	22,42	1 „	8	22,23
	100,00	100,00		36	100,00.

Die Analyse führte somit unmittelbar zu der Formel :

$C_4 H_4 O$.

Aus der Ammoniakverbindung, sowie aus der Säure, welche durch einfache Oxydation aus diesem Körper entspringt, geht jedoch auf das Klarste hervor, dafs das Aequivalent doppelt so grofs ist, als durch diese Formel angegeben wird.

Die Ammoniakverbindung.

Die Art der Entstehung dieser Verbindung ist oben bereits angeführt worden. Es ist gut, bei der Darstellung sich eines sehr verdünnten wässerigen Ammoniaks zu bedienen; die zuerst milchige Flüssigkeit wird dann unter Abscheidung der krystallinischen Verbindung sehr schnell klar. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wascht mit etwas Ammoniakflüssigkeit ab, preſst sie wiederholt zwischen mehrfach gelegtem Filtrirpapier und trocknet zuletzt über Kalk in einer Atmosphäre von Ammoniak. Mittelst der Loupe betrachtet, erkennt man als Krystallform ein spitzes, rhombisches Octaëder, durch Auflösen in starkem Alkohol oder Aether und langsames Verdunstenlassen, erhält man ziemlich grofse tafelartige Krystalle, deren scharfe

Ecken abgestumpft sind. In Wasser sind die Krystalle, wie schon erwähnt, so gut wie unlöslich, sie lösen sich dagegen leicht in Alkohol und Aether. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung so lange Wasser, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, so ist nach einem Zeitraum von einem halben Tage das Aufgelöste beinahe vollständig wieder auskrystallisirt. Wenn die Krystalle einmal getrocknet sind, so halten sie sich an trockener Luft, so viel bis jetzt beobachtet werden konnte, unverändert; werden sie aber feucht aufbewahrt, oder kommen sie nach dem Trocknen mit feuchter Luft in Berührung, so erleiden sie eine Veränderung, ähnlich derjenigen, welche das Aldehydammoniak erleidet, sie färben sich braun und nehmen einen eigenthümlichen brandigen Geruch an. Beim gelinden Erwärmen schmelzen sie, ohne dafs eine Ammoniakentwickelung wahrgenommen wird; steigert man die Hitze langsam, so fängt die geschmolzene Masse an zu sieden und es beschlagen sich die kälteren Theile des Gefäfses mit Tröpfchen, welche im Anfang für Wasser gehalten wurden, als aber das Gefäfs, in welchem der Versuch angestellt worden, vollständig erkaltete, erstarrte nicht allein das, was sich noch am Boden des Gefäfses befand, wieder, sondern auch die an den Wänden verdichteten Tröpfchen. Erst gegen Ende des Versuchs konnte eine Ammoniakentwickelung wahrgenommen werden. Beim raschen Erhitzen findet sogleich Zersetzung Statt. Ob die Verbindung bei einer gewissen Temperatur, welche jedenfalls nicht viel höher liegt, als die des kochenden Wassers, sich unverändert verflüchtigen läfst, oder ob und welche Veränderung sie erleidet, mufs erst durch Versuche noch ermittelt werden. Kalilauge bewirkt in der Kälte keine Abscheidung von Ammoniak, ein Verhalten, vollkommen ähnlich dem des Aldehydammoniaks; mit Säuren zusammengebracht, scheiden sich nach kurzer Zeit auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltröpfchen aus, welche, wie weiter unten ge-

zeigt werden soll, die ursprüngliche flüssige Substanz unverändert sind.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,1660 Grm. Substanz gaben 0,1630 CO_2 und 0,1770 HO.
II. 0,2100 Grm. Substanz gaben 0,205 CO_2 und 0,225 HO.

Die Stickstoffbestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei Aldehydammoniak angegeben ist.

III. 0,2130 Grm. Substanz gaben 0,116 Grm. metallisches Platin.
IV. 0,2090 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. metallisches Platin.

In Procenten wurden demnach erhalten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	26,74	26,64	„	„
Wasserstoff	11,84	11,90	„	„
Stickstoff	„	„	7,69	7,94
Sauerstoff	„	„	„	„

In Aequivalenten ausgedrückt :

8	Aeq.	Kohlenstoff	48	26,81
21	„	Wasserstoff	21	11,73
1	„	Stickstoff	14	7,82
12	„	Sauerstoff	96	53,64
			179	100,00.

In welcher Weise die Elemente in dieser Verbindung geordnet angenommen werden dürften, davon soll weiter unten die Rede seyn, für jetzt möge nur darauf aufmerksam gemacht werden, dafs der Kohlenstoff und Stickstoff sich zu einander verhielten wie 8 : 1, um die schon oben ausgesprochene Ansicht, das Aequivalent der flüssigen Substanz sey das doppelte von dem aus der Analyse unmittelbar abgeleiteten, zu rechtfertigen.

Die Eigenschaft des Körpers : $C_4 H_4 O$ (welche Formel

ich vorderhand noch beibehalten will), mit Ammoniak eine in Wasser beinahe unlösliche Verbindung einzugehen, giebt ein vortreffliches Mittel an die Hand, ihn von dem Körper $C_6 H_6 O_2$ zu trennen. Die von der Reindarstellung der letzteren noch übrigen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über 65° lag, wurden mit wässerigem Ammoniak behandelt. Schon beim blofsen Vermischen mit Wasser liefs sich ein Gehalt an dem Körper $C_4 H_4 O$ erkennen, die Flüssigkeiten mischten sich nicht in jedem Verhältnisse, der Zusatz geringer Wassermengen hatte eine Trübung zur Folge, und beim Aufhellen der Mischung hatte sich eine Flüssigkeit auf der Oberfläche abgeschieden, gerade so wie sich Aether aus einer Mischung mit Weingeist auf Zusatz von Wasser abscheidet. Die mit Wasser vermischten Flüssigkeiten wurden jetzt mit wässerigem Ammoniak versetzt, es entstand sogleich starke Trübung, und nach kurzer Zeit hatte sich eine reichliche Menge einer weifsen Verbindung gebildet, welche allen ihren Eigenschaften nach die oben beschriebene Ammoniakverbindung war. Aus der Mutterlauge konnte nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure etwas des Körpers $C_6 H_6 O_2$ von vollkommener Reinheit erhalten werden.

Zuerst wurde jetzt versucht, die flüssige Substanz aus ihrer Ammoniakverbindung wieder abzuscheiden; sie wurde in dieser Absicht in Wasser vertheilt, mit einer gesättigten kalten Alaunlösung bis zur sauren Reaction vermischt und destillirt. Die Anwendung von Alaunlösung gewährt den Vortheil, dafs sie in Bezug auf das Ammoniak wie eine Säure wirkt, ohne die zersetzende Wirkung der freien Schwefelsäure auf organische Substanz zu äufsern. Auf dem mit überdestillirtem Wasser schwamm die farblose, ihren äufseren Eigenschaften nach ursprüngliche Flüssigkeit. Durch Entwässern mit Chlorcalcium und nochmalige Rectification, konnten nahezu 2 Grm. Substanz erhalten werden, welche sich bei der Analyse als vollkommen rein und unverändert erwiefs.

0,1820 Grm. gaben 0,4420 CO_2 und 0,1840 HO.

In Procenten :

Kohlenstoff	66,43
Wasserstoff	11,23
Sauerstoff	22,54
	100,00.

Die vielfachen Analogieen, welche diese Substanz mit dem Aldehyd der Essigsäure zeigt, lassen gewifs mit Recht annehmen, dafs ihre Zusammensetzung und die ihrer Ammoniakverbindungen gleichfalls analog seyen.

Der Aldehyd der Essigsäure wird als das Hydrat eines Oxydes von der Formel : $C_4\ H_3\ O$ betrachtet; 1 Aeq. dieses Hydrates verbindet sich mit 1 Aeq. Ammoniak und bildet die bekannte Verbindung $= C_4\ H_3\ O,\ HO + NH_3$.

Die Analogie im Auge behaltend, kann man annehmen, dafs in der oben beschriebenen Ammoniakverbindung gleichfalls 1 Aeq. Ammoniak verbunden sey mit 1 Aeq. eines Oxydhydrates.

Kohlenstoff und Stickstoff verhalten sich darin wie 8 : 1. In 1 Aeq. des Oxyds sind daher 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten, oder gerade doppelt so viel als der aus der Analyse unmittelbar sich ergebenden Formel entspricht.

Die Zusammensetzung der flüssigen Substanz mufste demnach ausgedrückt werden durch die Formel :

$$C_8\ H_8\ O_2 = C_8\ H_7\ O,\ HO,$$

Die Ammoniakverbindung durch die Formel :

$$C_8\ H_7\ O,\ HO + NH_3.$$

Durch die Analyse wurde aber gefunden :

$$C_8\ H_{21}\ O_{12}\ N,$$

worin ein Ueberschufs von $H_{10}\ O_{10}$ liegt, der nur als Krystallwasser betrachtet werden kann. Die wahre Zusammensetzung der Ammoniakverbindung ist also ausgedrückt durch die Formel:

$$C_8\ H_7\ O,\ HO + NH_3 + 10\ aq.$$

Die Formel $C_8 H_7 O, HO$ ist von der Art, dafs sie die Zusammensetzung des Aldehyds der Buttersäure ausdrückt; der Körper, dem sie angehört, ist aber auch in der That der Aldehyd der Buttersäure, denn er liefert diese Säure, wie sogleich gezeigt werden soll, sowohl bei blofser Berührung mit der Luft, als auch bei der Behandlung mit einem leicht reducirbaren Oxyd, z. B. Silberoxyd.

Etwas der Substanz wurde in einem Becherglas mit wenig Wasser unter eine mit Luft erfüllte Glocke gebracht; sehr bald zeigte sich eine saure Reaction, die gebildete Säure wurde von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron gesättigt, und als nach Verfluss von einigen Tagen der dem Buttersäurealdehyd eigenthümliche Geruch verschwunden war, die vollkommen neutralisirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag war weifs, käsig und färbte sich an dem Lichte etwas dunkel; nach dem Auswaschen und Trocknen der Analyse unterworfen, gab er folgende Zahlen:

0,286 Grm. gaben 0,159 Grm. metallisches Silber.

0,252 Grm. gaben 0,225 CO_2 und 0,087 HO.

Aus dem Silbergehalt berechnet sich das Aequivalent der Säure 78,38.

Das Aequivalent der wasserfreien Buttersäure ist = 79.

Buttersaures Silberoxyd = $C_8 H_7 O_3 + AgO$ enthält in 100 Theilen:

				gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	24,61	24,32
7 „	Wasserstoff	7	3,58	3,80
4 „	Sauerstoff	32	16,43	16,32
1 „	Silber	108	55,38	55,56
		195	100,00	100,00.

Eine Portion des Aldehyds wurde in Wasser vertheilt und mit Silberoxyd gekocht, es fand eine reichliche Reduction zu

metallischem Silber Statt, zugleich bildete sich ein Silbersalz, das in der kochenden Flüssigkeit gelöst blieb. Das Silberoxyd wurde durch Barytwasser ausgefällt, der überschüssige Baryt durch eingeleitete Kohlensäure entfernt. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten über Schwefelsäure ein Salz in durchsichtigen, concentrisch gruppirten Prismen, von welchem der geringen Menge wegen nur eine Barytbestimmung gemacht werden konnte. Die Mutterlauge wurde mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, sie entwickelt den bekannten Obstgeruch, der dem Butteräther eigenthümlich ist.

0,240 Grm. im Wasserbade getrocknetes Barytsalz gaben 0,180 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,118 Baryt.

Das Aequivalent der wasserfreien Säure ist hiernach = 79,18.

Buttersaurer Baryt enthält in 100 Theilen:

		gefunden
Baryt	49,22	49,17
Säure	50,78	50,83.

Unter dem Namen *Butyral* beschrieb Chancel im Journ. de Pharm. et de Chim. Bd. VII. S. 113 einen Körper, den er durch trockne Destillation von buttersaurem Kalk erhielt; er erklärt ihn seiner Zusammensetzung und einiger Eigenschaften wegen für den Aldehyd der Buttersäure, wie dieses schon aus dem Namen hervorgeht. Dieser Körper ist auch von Henneberg in dem hiesigen Laboratorium nach der Methode von Chancel dargestellt, und was die Zusammensetzung und die Eigenschaften betrifft, das von Chancel Angegebene bestätigt worden. Wenn man die Substanz von Chancel mit der von mir beschriebenen vergleicht, so bemerkt man in mehrfacher Beziehung eine Uebereinstimmung, z. B. die Löslichkeitsverhältnisse, das Verhalten gegen Kali, concentrirte Schwefelsäure und Silberlösung, aber sie unterscheiden sich wesentlich durch den Siedepunkt und durch die Fähigkeit, sich mit Ammoniak zu verbinden. Chancel bemerkt

ausdrücklich, dafs sein Butyral sich nicht mit Ammoniak verbindet, auch that diefs die von Henneberg dargestellte Substanz nicht. Ob das Butyral Buttersäure liefert, ist auch noch zweifelhaft, in oben citirter Abhandlung heifst es, aus Mangel an Substanz hat die Bildung von Buttersäure nicht bewiesen werden können. Da es nun zum Hauptcharacter der Aldehyd gehört, sich mit Ammoniak zu verbinden, da es mir ferner gelungen ist, Buttersäure aus meiner Substanz darzustellen, so glaube ich dieselbe für den wahren Buttersäurealdehyd erklären zu dürfen, die Substanz von Chancel ist vielleicht damit isomer. Mit wenigen Worten will ich noch eines Versuches erwähnen, welcher es wahrscheinlich macht, dafs aus der Ammoniakverbindung des Buttersäurealdehyds durch Schwefelwasserstaff eine schwefelhaltige Basis entsteht, die dem Thialdin ohne Zweifel entspricht. Als nämlich in die Lösung der Ammoniakverbindung in wässrigem Weingeist Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde, so nahm sie sogleich einen widerwärtigen brandigen Geruch an, nicht unähnlich demjenigen, der beim Thialdin wahrgenommen wird. Nach Verflufs von mehreren Tagen hatte sich noch nichts Krystallinisches abgeschieden, durch Schütteln mit Aether wurde aber ein ölartiger Körper ausgezogen, der sich bei der Prüfung als schwefelhaltig erwiefs, und mit Salzsäure sogleich eine krystallisirende Verbindung einging; weiter reichen die Versuche noch nicht, sie sollen aber so bald als möglich fortgesetzt werden.

Bittermandelöl.

Die zuletzt über freiem Feuer übergegangene Flüssigkeit war, wie erwähnt, schwerer als Wasser, besafs einen bittermandelölähnlichen Geruch und die Eigenschaft, an der Luft fest zu werden.

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz zunächst wäh-

rend 12 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gelassen, dann das Klare abgegossen und rectificirt; noch unter 170° begann das Sieden, aber bald war der Siedepunkt auf 180° gestiegen, bei welcher Temperatur er dann längere Zeit constant blieb. Bei weitem das Meiste konnte zwischen 180° — 183° überdestillirt werden. Das zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen erhaltene Destillat war eine dünnflüssige, fast farblose, das Licht sehr stark brechende Flüssigkeit, das specifische Gewicht wurde bei + 15° zu 1,038 gefunden, dem Geruch nach war es von Bittermandelöl nicht zu unterscheiden.

Die weifse krystallinische Substanz, in welche sich dieser Körper mit so grofser Schnelligkeit verwandelte, besafs folgende Eigenschaften: sie löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in glänzenden Blättchen und Nadeln wieder aus, das Wasser bekam dadurch saure Reaction; eine Temperatur, welche noch unter der des siedenden Wassers liegt, reichte schon hin, um sie zu verflüchtigen, an kälteren Stellen legte sie sich in Form silberglänzender Nadeln und Blättchen an. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung gab salpetersaures Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löste, und beim Erkalten silberglänzende Nadeln lieferte, die sich am Lichte sehr schnell schwärzten.

Aus den angeführten Eigenschaften der flüssigen und der daraus entstandenen festen Substanz geht zur Genüge hervor, dafs erstere nichts Anderes als reines Bittermandelöl war, es sollen jedoch, um jeden Zweifel zu beseitigen, auch die analytischen Belege mitgetheilt werden.

I. 0,1600 Grm. des Oeles gaben 0,4635 CO_2 und 0,0830 HO.

II. 0,1690 Grm. gaben 0,4910 CO_2 und 0,089 HO.

Bittermandelöl = $C_{14} H_6 O_2$, H enthält in 100 Theilen:

				gefunden	
				I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	79,24	78,99	79,23
6 „	Wasserstoff	6	5,66	5,75	5,85
2 „	Sauerstoff	16	15,10	15,26	15,52
1 Aeq.		106	100,00	100,00	100,00.

Die an der Luft gebildete und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte krystallinische Masse lieferte folgende Resultate:

0,199 Grm. gaben 0,4990 CO_2 und 0,0900 HO.

Benzoësäure = C_{14} H_5 O_3, HO enthält in 100 Theilen:

				gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	68,85	68,39
6 „	Wasserstoff	6	4,91	5,02
4 „	Sauerstoff	32	26,24	26,64
		122	100,00	100,00.

0,352 Grm. des Silbersalzes gaben 0,167 Grm. metallisches Silber.

Aequivalent der wasserfreien Säure	111,6
berechnet	113.

Benzoësaures Silberoxyd enthält:

	in 100 Thln.	gefunden
Silberoxyd	50,65	50,95
Säure	49,35	49,05
	100,00	100,00.

Die Säuren.

Das rohe Destillat wurde, wie bereits oben erwähnt, durch Sättigen mit Kreide von den Säuren befreit, hierauf die nicht sauren Producte durch Destillation entfernt. Die rückständige, die Kalksalze der Säuren enthaltende Flüssigkeit wurde in der

Retorte bis zu einem kleinen Volum verdampft, hierauf der Kalk durch kohlensaures Natron ausgefällt, und das Filtrat im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups gebracht. Beim Erkalten der Lauge wurde eine reichliche Krystallisation eines Salzes in zum Theil deutlich zu erkennenden klinorhombischen Säulen erhalten, die meisten waren aber sehr stark gestreift und undeutlich ausgebildet. Die Krystalle wurden durch Abtropfenlassen und Abspülen so gut als möglich von der Mutterlauge befreit, und durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt; sie verwitterten an der Luft und schmolzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten sie den stechenden Geruch der Essigsäure, eine kochendheifse gesättigte Lösung mit einer heifsen concentrirten Silberlösung vermischt, gab beim Erkalten ein Salz in Form von Blättchen, wovon 0,2500 Grm. 0,1620 Silber beim Erhitzen hinterliefsen.

Die angegebenen Eigenschaften stimmen vollkommen mit denjenigen des essigsauren Natrons überein. Essigsaures Silberoxyd enthielt 64,67 pC. Silber, gefunden 64,80 pC.

0,5410 Grm. des Natronsalzes verloren beim Trocknen im Wasserbade 0,216.

0,318 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,206 CO_2 $NaO = 0,120$ NaO.

Das krystallisirte essigsaure Natron enthält 6 Aeq. Krystallwasser.

		In 100 Thln.	gefunden
1 Aeq. $\overline{A}$ NaO	82,2	60,39	60,08
6 » Wasser	54	39,61	39,92
		100,00	100,00

Das wasserfreie essigsaure Natron enthält:

			gefunden
1 Aeq. Natron	31,2	37,95	37,73
1 » Säure	51,0	62,05	»
	82,2	100,00.	

Die von dem essigsauren Natron getrennte Mutterlauge gab beim ferneren Verdunsten in gelinder Wärme noch eine Krystallisation, welche dem gröfsten Theile nach aus essigsaurem Natron bestand, untermengt jedoch mit tafelartigen Krystallen eines andern Natronsalzes. Durch Umkrystallisiren mit Wasser konnte keine Trennung bewerkstelligt werden, als aber das Salzgemenge mit Weingeist übergossen wurde, so blieben die tafelartigen Krystalle zurück. Die Lösung dieses Salzes in Wasser reducirte beim Erwärmen Silber und Quecksilber aus ihren Lösungen, unter Gasentwicklung; durch concentrirte Schwefelsäure wurde das Salz ohne Schwärzung unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt, unter den entweichenden Gasen war Kohlenoxyd durch seine Eigenschaft, mit blauer Flamme zu verbrennen, erkennbar. Eine concentrirte kochende Lösung des Salzes mit einer ebenfalls concentrirten von essigsaurem Bleioxyd vermischt, gab beim Erkalten ein Salz in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln. Alle diese Reactionen leiteten darauf hin, dafs die in dem zweiten Natronsalze enthaltene Säure Ameisensäure sey, zur Bestätigung wurde das zuerst mit Weingeist abgewaschene, dann im Wasserbade getrocknete Bleisalz der Analyse unterworfen.

0,341 Grm. des Salzes gaben 0,351 schwefelsaures Bleioxyd = 0,258 Bleioxyd.

0,340 Grm. gaben 0,100 CO_2 und 0,022 HO.

Ameisensaures Bleioxyd enthält :

				gefunden
2 Aeq.	C	12	8,05	8,02
1 »	H	1	0,67	0,72
3 »	O	24	16,12	15,61
1 »	PbO	112	75,16	75,65
		149	10,000	100,00.

Bei einem Versuche, das ameisensaure Natron durch Umkrystallisiren aus Wasser in reinen Krystallen zu erhalten, machte ich die Beobachtung, dafs ein ameisensaures Natron mit 6 Aeq. Krystallwasser existirt. Die Lösung war bei gewöhnlicher Stubenwärme verdunstet, es bildeten sich in derselben feine seidenglänzende Nadeln, welche an der Luft zerflossen, und über Schwefelsäure verwitterten. 1,000 dieses Salzes, zwischen Papier so lange gepreſst, als dieses noch feucht wurde, verlor im Wasserbade 0,450.

Das gewöhnliche ameisensaure Natron enthält 2 Aeq. Krystallwasser = 20,93 pC.

Das ebenbeschriebene Salz enthält 45,00, welche Zahl genau genug 6 Aeq. Krystallwasser entspricht.

			gefunden
1 Aeq. ameisensaures Natron	68,2	55,82	»
6 » Wasser.	54,0	44,18	45,00
	122,2	100,00.	

Als beim weiteren Verdunsten der vom essig- und ameisensauren Natron getrennten Mutterlauge sich keine Krystalle mehr bildeten, wurde dieselbe mit ihrem doppelten Volum einer verdünnten Schwefelsäure vermischt, welche auf 1 Theil concentrirte Säure 2 Theile Wasser enthielt. Die Mischung blieb etwa einen Tag ruhig stehen, das schwefelsaure Natron krystallisirte während dieser Zeit aus; über den Krystallen befand sich eine wässrige Flüssigkeit und auf dieser schwamm eine nicht unbeträchtliche Menge eines bräunlichen Oels. Das letztere wurde mit einer Pipette vorsichtig abgenommen und einige Male mit ihrem gleichen Volum reinem Wasser geschüttelt, um die leichter lösliche Buttersäure von der Valeriansäure zu trennen, die sich dem Geruche nach deutlich erkennen liefs. Das Waschwasser, so wie die über den Glaubersalzkrystallen befindliche wässrige Flüssigkeit wurden vereinigt, mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann im Wasserbade zur Trockne abge-

dampft. Die eingetrocknete Salzmasse wurde jetzt wiederum mit Schwefelsäure von der vorhin erwähnten Concentration zersetzt, und dadurch eine Schicht eines fast farblosen Oels erhalten; diese ölige Säure fing schon bei einigen Graden über 100° an zu sieden, aber erst bei 130° zeigte der Siedepunkt einige Beständigkeit, was von da bis zu 140° überging, wurde besonders aufgesammelt; endlich wurde noch eine kleine Menge einer Säure erhalten, deren Siedepunkt zwischen 160° und 165° lag.

Die zwischen 130 — 140° übergegangene Flüssigkeit war vollkommen farblos, und hätte dem Geruch nach für Essigsäure genommen werden können, in Wasser war sie leicht löslich, doch nicht damit in allen Verhältnissen mischbar, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Versetzen mit Silberlösung wurde ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich sehr schnell zu Boden setzte, in kochendem Wasser löste er sich auf, wobei aber ein grofser Theil des Salzes sich zersetzte, aus der kochendheifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten körnige, am Licht ziemlich beständige Krystalle ab, welche in keiner Weise mit einem Silbersalze der bekannten flüchtigen Säuren verwechselt werden konnten. In der Hitze des Wasserbades wurden die Krystalle schwarz, stärker erhitzt schmolzen sie und zersetzten sich unter Entwicklung saurer Dämpfe.

0,258 dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,153 metall. Silber = 59,30 pC. Hiernach ist das Aequivalent der wasserfreien Säure = 66.

Der Silbergehalt entspricht einer Säure, welche in der Mitte zwischen Essig- und Buttersäure zu stehen kommt.

Essigsaures Silberoxyd enthält 64,66 pC. Silber.
Buttersaures Silberoxyd „ 55,38 pC. „

In der Mitte zwischen diesen beiden Säuren steht nun die von Gottlieb entdeckte Metacetonsäure mit einem Siedepunkt von 140°, zu den Versuchen diente eine Substanz, welche zwischen 130° und 140° destillirte. Die vorhin angegebenen Eigen-

schaften des Silbersalzes stimmen mit denen, welche Gottlieb von dem metacetonsauren Silberoxyd angab, vollkommen überein.

Das metacetonsaure Silberoxyd = $C_6 H_5 O_3$, AgO enthält:

				gefunden
6	Aeq. Kohlenstoff	36	19,88	»
5	» Wasserstoff	5	2,76	»
4	» Sauerstoff	32	17,70	»
1	» Silber	108	59,66	59,30
		181	100,00.	

Zu den Eigenschaften des metacetonsauren Silberoxyds gehört nach Gottlieb's Beobachtung, dafs es mit essigsaurem Silberoxyd ein Doppelsalz bildet. Um auch dieses zu versuchen, wurde die von der Darstellung der Metacetonsäure noch übrige Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 130° lag, hervorgesucht. Diese Flüssigkeit konnte ja ein Gemenge von Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Metacetonsäure seyn. Sie wurde mit Ammoniak gesättigt und kochend mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es fand eine reichliche Abscheidung von metallischem Silber statt, ohne Zweifel von der beigemengten Ameisensäure herrührend; aus der kochendheifs filtrirten Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten glänzende dendritenartig vereinigte Kryställchen ab, welche im Wasserbade sich nicht schwärzten, und beim stärkern Erhitzen nicht schmolzen.

0,2290 Grm. dieser Salze hinterliefsen beim Glühen 0,1430 metallisches Silber.

0,2370 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1480 CO_2 und 0,0510 HO.

Die Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff verhalten sich hiernach = 5 : 4 = 10 : 8, die von Silber und Kohlenstoff = 1 : 5 = 2 : 10. Diefs sind aber genau die Verhältnisse, die dem von Gottlieb beschriebenen Doppelsalz entsprechen, wie sich am Deutlichsten aus der Vergleichung der gefundenen und berechneten Zahlen ergeben wird.

Das Doppelsalz wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_4\ H_3\ O_3,\ AgO + C_6\ H_5\ O_3,\ AgO = C_{10}\ H_8\ O_6\ Ag_2.$$

				gefunden
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	17,24	17,00
8 „	Wasserstoff	8	2,24	2,34
8 „	Sauerstoff	64	18,46	18,22
2 „	Silber	216	62,06	62,44
		348	100,00	100,00.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dafs die Metacetonsäure bei der Zersetzung des Käsestoffs unter dem Einflufs oxydirender Stoffe erzeugt wurde. Aufser der Metacetonsäure ist, wie erwähnt, noch eine kleine Quantität einer Säure erhalten worden, deren Siedepunkt zwischen 160° — 165° lag, sie war vollkommen farblos, hatte einen essigsäureähnlichen Geruch, und lange andauernden, scharfsauren Geschmack. Dem Siedenpunkt nach zu schliefsen, konnte diese Säure Buttersäure seyn, welche bei 164° nach der Angabe von Pelouze und Gélis kocht. Zur genauern Ermittelung wurde zunächst das Silbersalz dargestellt, um daraus das Aequivalent der Säure zu bestimmen.

0,2980 des Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1655 metallisches Silber = 55,58 pC., hieraus ergiebt sich für das Aequivalent der wasserfreien Säure die Zahl 78,48.

Der Rest der Säure, mit Kupferoxyd verbrannt, ergab folgende Zahlen.

0,2110 Substanz gaben 0,4180 CO_2 und 0,1780 HO.

Diese Zahlen stimmen vollkommen für die Buttersäure, wie sich aus der Vergleichung des Versuches mit der Rechnung ergiebt.

Buttersäurehydrat = $C_8\ H_7\ O_3$, HO enthält:

				gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	54,54	54,02
8 „	Wasserstoff	8	9,09	9,33
4 „	Sauerstoff	32	36,37	36,65
		88	100,00	100,00.

Das Aequivalent der wasserfreien Säure ist ausgedrückt durch die Zahl 79
gefunden wurde 78,48.

Die braun gefärbte ölige Säure, von welcher oben gesagt wurde, dafs sie noch Valeriansäuregeruch habe, wurde gleichfalls destillirt; es ging ein beinahe farbloses Liquidum über, von dem widerlichen Geruche der flüchtigen Fettsäuren. Gegen Ende der Destillation zeigte sich im Halse der Retorte und oberen Theile des Kühlrohrs eine weifse krystallinische Masse, deren Menge zunahm, bis der Retorteninhalt ganz trocken und kohlig geworden war. Mit Hülfe von Aether und nachherigem Verdunsten der Lösung konnte diese Substanz gesammelt werden und es zeigte sich bei näherer Prüfung, dafs es Benzoësäure war, sie sublimirte nämlich schon in gelinder Hitze in glänzenden Nadeln, löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in feinen nadelförmigen Krystallen wieder aus. Die durch mehrmaliges Umstrystallisiren aus Wasser gereinigte Substanz wurde zur Darstellung des Silbersalzes benutzt.

0,2410 dieses Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1140 metallisches Silber = 47,30 pC.

Benzoësaures Silberoxyd enthält 47,11 pC.

Die ölige Säure wurde mit derjenigen vermischt, welche nach Abscheidung der Metaceton- und Buttersäure noch zurückgeblieben war und einen Siedepunkt über 165° hatte; durch Sättigen mit Barytwasser und Verdunsten der neutralen Flüssigkeit über Schwefelsäure wurden die Salze von drei verschiedenen Säuren erhalten. Von diesen stellte das zuerst krystallisirte Salz halbkugliche Drusen von der Gröfse kleiner Erbsen dar, die einzelnen Krystalle waren Prismen mit trüber Oberfläche, wie wenn sie verwittert wären, diesen Drusen war noch ein gröblich krystallinisches Pulver beigemengt, welches im Wasser sich schwieriger zu lösen schien als die Druse, und defshalb vielleicht als ein viertes Salz betrachtet werden dürfte, seiner ge-

ringen Menge wegen konnten damit keine Versuche angestellt werden. Die Mutterlauge wurde abgegossen und durch Aufgiefsen kleiner Mengen kalten Wassers so gut als möglich zu verdrängen gesucht, das Salz aber durch Auflösen in kochendem Wasser und nochmalige Krystallisation gereinigt, wurde in der vorigen Form wieder erhalten, die Quantität war aber leider so gering, dafs nur wenige Versuche damit angestellt werden konnten. Was seine Löslichkeit im Wasser anbelangt, so gehört es jedenfalls zu den schweren löslichen Barytsalzen der flüchtigen Fettsäuren, und aus der Krystallform konnte geschlossen werden, dafs die erhaltene Säure eine von denen sey, deren Faktor von Kohlenwasserstoff durch 4 theilbar. Beim gelinden Erhitzen verhielt es sich als ein wasserfreies Salz. Um über die Säure in's Reine zu kommen, blieb jetzt nichts übrig, als den ganzen Vorrath zur Bestimmung des Barytgehaltes zu verwenden.

0,3680 Grm. gaben 0,233 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,152 Baryt = 41,30 pC.

Das Aequivalent der Säure berechnet sich hiernach zu 108.

Von den flüchtigen Fettsäuren ist es die Capronsäure, welcher diese Zahl entspricht.

Das Aequivalent der wasserfreien Säure ist 107 und das Barytsalz enthält :

		gefunden
Baryt	41,72	41,30
Säure	58,28	»
	100,00.	

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen ist gewifs hinreichend, um das untersuchte Salz für capronsauren Baryt zu erklären.

Das auf den capronsauren Baryt folgende Salz krystallisirte in perlmutterglänzenden Blättchen; es war in Wasser um vieles löslicher als das vorhergehende, so dafs es mit einem grofsen

Verluste verknüpft war, wenn man die syrupdicke Mutterlauge durch Abwaschen mit Wasser entfernen wollte, dagegen gelang dieſs leicht mit Weingeist von mittelmäſsiger Stärke, zuletzt wurde das Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser vollends gereinigt. Dem Aussehen nach war es valeriansaurer Baryt; durch Zersetzung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd wurde ein weiſser käsiger Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser löste und beim Erkalten die Lösung in Blättchen, nicht unähnlich dem essigsauren Silberoxyd, auskrystallisirte. Das Barytsalz enthielt kein Krystallwasser.

0,339 davon gaben 0,2350 SO_3 BaO = 0,154 BaO = 45,42 pC.

Das Aequivalent für die wasserfreie Säure ist hiernach 92. Der wasserfreien Valeriansäure entspricht die Zahl 93.

0,3070 des Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1590 metallisches Silber, hieraus das Aequivalent der Säure = 92,5.

0,2240 mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2870 CO_2 und 0,0890 HO.

Valeriansaures Silberoxyd = C_{10} H_9 O_3, AgO enthält:

				gefunden	
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	28,70	28,83	„
9 „	Wasserstoff	9	4,30	4,41	„
4 „	Sauerstoff	32	15,33	„	„
1 „	Silber	108	51,67	„	51,79
		209.			

Valeriansaurer Baryt enthält:

		gefunden
Baryt	45,16	45,42
Säure	54,84	„

Die Uebereinstimmung ist groſs genug, um von der Gegenwart der Valeriansäure versichert zu seyn. Das dritte Barytsalz, dessen Beschreibung jetzt noch übrig ist, war im Anfange immer gemengt mit valeriansaurem Baryt, zuletzt aber

wurde eine reine Krystallisation erhalten; die Entfernung der Mutterlauge wurde wie bei dem baldriansauren Baryt bewerkstelligt, und die ausgewaschenen Krystalle zuletzt durch Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen gereinigt. Das Salz krystallisirte in wasserfreien, concentrisch gruppirten, durchsichtigen Säulchen, die sich in Wasser mit grofser Leichtigkeit lösten, so dafs die Lösung bis zur Syrupdicke abgedampft werden mufste, bevor sie anfing Krystalle zu liefern. Von den bekannten Barytsalzen konnte dieses der Reihenfolge, in der es krystallisirte, so wie seiner Form nach nur buttersaurer Baryt seyn, und diefs ist denn auch durch die Analyse vollkommen bestätigt worden.

0,2480 gaben 0,186 SO_3 BaO = 0,122 BaO. Hieraus abgeleitetes Aequivalent für die wasserfreie Säure = 79,1. Der wasserfreien Buttersäure entspricht die Zahl 79.

0,203 gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,228 CO_2 und 0,085 HO.

Buttersaurer Baryt = $C_8 H_7 O_3$ BaO enthält:

				gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	48,0	30,84	30,59
7 »	Wasserstoff	7,0	4,49	4,63
3 »	Sauerstoff	24,0	15,41	15,59
1 »	Baryt	76,6	49,22	49,19
		100,00.		

II. *Die Zersetzungsproducte des Käsestoffs durch Chromsäure.*

Wird Käsestoff anstatt mit Schwefelsäure und Braunstein, mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali der Destillation unterworfen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich durch den Geruch sogleich als wesentlich verschieden von der mit Braunstein erhaltenen ausweist. Die Flüssigkeit besitzt einen betäubenden, blausäureähnlichen Geruch, und einen kirschlorbeerwasserähnlichen Geschmack, sie ist getrübt durch eine Menge

feiner weifser Flocken, welche darin herumschwimmen und reagirt sauer.

Um ein Destillat von solcher Beschaffenheit zu erhalten, ist es, wie wiederholt abgeänderte Versuche gezeigt haben, am zweckmäfsigsten, auf einen Theil Käsestoff zwei Theile saures chromsaures Kali, drei Theile Schwefelsäure und 30 Theile Wasser zu nehmen. Der Käsestoff wird, wie in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden, zuerst in der mit zwei Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure gelöst, dann zu dem vorher in 10 Theilen Wasser gelösten chromsauren Kali gegossen, die Reaction ist sehr lebhaft, man mäfsigt sie aber sogleich, indem man das nach dem obigen Verhältnisse noch dazu gehörige Wasser hinzufügt. Die Destillation geht ganz ruhig von Statten, und man hat selbst im Anfange kein Uebersteigen zu befürchten, wenn nur obige Verhältnisse eingehalten werden. Eine vorläufige Prüfung des Destillats ergab folgende Resultate.

Mit Eisenoxydullösung auf bekannte Weise geprüft, zeigte es einen reichlichen Gehalt an Blausäure. Mit Kalilauge erwärmt, liefs sich keine Spur von Aldehyd entdecken, ebenso wenig als mit salpetersaurem Silberoxyd, nachdem das gebildete Cyansilber abfiltrirt, die Flüssigkeit mit etwas Ammoniak vermischt und erwärmt wurde. Zur Entfernung der Blausäure wurde das Destillat mit Quecksilberoxyd geschüttelt und rectificirt, aber dadurch liefs sich der blausäureähnliche Geruch nicht ganz entfernen, so dafs zu vermuthen war, dafs noch eine Substanz vorhanden sey, die einen derartigen Geruch besitze. Jetzt wurde das Destillat mit Kreide zusammengebracht und nachdem es gesättigt war, wieder rectificirt; zuletzt gelang es, eine ganz trübe, wässerige und eine darauf schwimmende farblose, ölartige Flüssigkeit zu erhalten. Die trübe Flüssigkeit für sich noch weiter rectificirt, lieferte noch mehr des farblosen Oels, aber mit der Abscheidung des letzteren war auch der blausäureähn-

liche Geruch verschwanden.. Die geringe Menge der noch übrigen Flüssigkeit war fast milchweifs und besafs einen zimmtölartigen Geruch, nach einiger Zeit hatte sich in der Kälte ein farbloses Oel zu Boden gesetzt, welches der Träger dieses Geruches war, und brennend aromatisch schmeckte.

Beschreibung der einzelnen Producte.

a. *Die ölartigen, nicht sauren Producte.*

Um die einzelnen Producte zu sammeln, wurden die übrigen Destillate ganz in derselben Weise behandelt; von dem schweren Oele konnte aber leider keine zur Untersuchung hinreichende Menge erhalten werden. Alle Eigenschaften, welche davon angegeben werden können, sind, dafs es vollkommen farblos ist, etwas schwerer zu seyn scheint als Bittermandelöl, an der Luft nicht fest wird, wie dieses, und dafs es in Geruch und Geschmack von Zimmtöl kaum unterschieden werden kann; wird es mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, so färbt es sich sogleich safrangelb und fügt man jetzt Kalilauge zu, so entsteht eine dunkel purpurrothe Färbung. Ich hoffe, mir bald eine genügende Menge dieser Substanz verschaffen und die Eigenschaften und Zusammensetzung ermitteln zu können.

Aus der leichten, ölartigen Flüssigkeit gelang es, zwei Stoffe abzuscheiden, wovon der eine stickstofffrei, der andere aber stickstoffhältig ist.

Die stickstofffreie Substanz ist dieselbe, welche bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben und für welche die Formel $C_8 H_6 O_2$ gegeben wurde. Die Trennung dieser Substanz von der stickstoffhaltigen war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, und es gelang nur eine verhältnifsmäfsig sehr kleine Menge Substanz zu erhalten, welche, mit Kalium geprüft, sich als vollkommen stickstofffrei erwies.

Die sorgfältig mit Chlorcalcium entwässerte Flüssigkeit fing nämlich noch unter 70° an zu sieden, der Siedepunkt stieg aber fortwährend und ganz gleichförmig, erst zwischen 120° und 130° zeigte er einige Beständigkeit. Es wurden drei Portionen geschieden, die erste bestand aus dem, was unterhalb 90°, die zweite, was zwischen 90° und 120°, die dritte, was zwischen 120° — 140° übergegangen war. Durch wiederholte Destillation der ersten Portion, wobei immer nur die erste Hälfte aufgesammelt wurde, hatte sich der Siedepunkt allmälig erniedrigt und es konnte zwischen 55° und 60° eine farblose, nach Aceton riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit erhalten werden, welche mit Kalium geprüft, sich vollkommen stickstofffrei erwiefs.

Bei der Verbrennungsanalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2205 Grm. gaben 0,5010 CO_2 und 0,2080 HO.

II. 0,1800 Grm. gaben 0,408 CO_2 und 0,170 HO.

In Procenten:

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	Aeq.		
Kohlenstoff	61,95	61,82	6	36	62,06
Wasserstoff	10,47	10,49	6	6	10,34
Sauerstoff	27,58	27,69	2	16	27,70
	100,00	100,00		58	100,00.

Die physikalischen Eigenschaften und die procentische Zusammensetzung stimmen hiernach vollkommen mit der Substanz überein, welche auch bei der Zersetzung des Käsestoffs durch Braunstein erzeugt wird. Zur Constatirung der Formel wurde nochmals das specifische Gewicht des Dampfes bestimmt und dabei folgende Zahlen gefunden:

Ballon mit Luft	23,6295 Grm.
Lufttemperatur	+ 14°
Barometerstand	333,5‴
Gewicht des Ballons mit Dampf	23,7515 Grm.
Temperatur des Bades . . .	95°
Inhalt des Ballons	164 C.C.
Barometerstand unverändert.	

Hieraus abgeleitetes specifisches Gewicht 2,052
Früher gefunden 2,069.

6 Vol.	Kohlenstoff	4,9920
12 „	Wasserstoff	0,8316
2 „	Sauerstoff	2,2186
		8,0422

$$\frac{8,0422}{4} = 2,0105.$$

Die stickstoffhaltige Substanz bildete bei weitem den gröfsten Theil der zwischen 120° und 140° überdestillirten Flüssigkeit. Durch Entfernung der ersten und letzten Portionen beim wiederholten Rectificiren gelang es, sie zuletzt rein zu erhalten, sie zeigte einen Siedepunkt, der nur zwischen 125° und 128° schwankte, ihr specifisches Gewicht wurde bei + 15°=0,813 gefunden, der Geruch war bittermandelöartig, der Geschmack aromatisch bitter und brennend, sie war vollkommen farblos, leicht beweglich in etwa dem vierfachen Volum Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; sie brannte mit weifser Flamme, ohne zu rufsen. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelte sie Ammoniak, wurde dann die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, so schieden sich Oeltröpfchen aus, welche, abdestillirt, stark saure Reaction und einen an Valeriansäure erinnernden Geruch besafsen. Alle diese Eigenschaften deuteten auf eine sehr nahe Beziehung, wo nicht auf eine Identität mit dem von Schlieper*) bei der Zersetzung des Leims

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 15.

mit Chromsäure erhaltenen und mit Valeronitril bezeichneten Körper.

Die Verbrennungsanalyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,481 Grm. Substanz gaben 1,2670 CO_2 und 0,4690 HO.

II. 0,542 Grm. Substanz gaben 1,4290 CO_2 und 0,5340 HO.

III. 0,4335 Grm. Substanz gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 0,515 Grm. metallisches Platin.

In Procenten wurden demnach erhalten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,81	71,90	»
Wasserstoff	10,83	10,94	»
Stickstoff	»	»	16,79.

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den von Schlieper gefundenen überein, sie führen zu der Formel :

$$C_{10} H_9 N,$$

welche in 100 Theilen enthält :

10 Aeq.	Kohlenstoff	60	72,28
9 »	Wasserstoff	9	10,84
1 »	Stickstoff	14	16,86
		83.	

Das specifische Gewicht des Dampfes wurde = 2,892 gefunden.

Ballon mit Luft	59,944 Grm.
Lufttemperatur	26°
Barometerstand	333'''
Gewicht des Ballons mit Dampf	60,200 Grm.
Temperatur des Oelbades . .	167°
Inhalt des Ballons	230 C.C.
Rückständige Luft	0
Barometerstand nach dem Versuch unverändert.	

Obiger Formel entspricht bei dem gewöhnlichen Verdichtungsverhältnifs auf ¼ Volum die Zahl 2,877.

10 Vol.	Kohlenstoff	8,320
18 „	Wasserstoff	1,941
2 „	Stickstoff	1,247
		11,508

$$\frac{11{,}508}{4} = 2{,}877$$

gefunden 2,892.

Es bleibt jetzt noch zu zeigen übrig, dafs aus dieser Substanz Baldriansäure entstehe.

Nach Schlieper liefert das Valeronitril beim Behandeln mit Säuren und Alkalien Baldriansäure und Ammoniak, indem die Elemente von 3 Aeq. Wasser hinzutreten.

Da es nun bequemer ist, zum Nachweis der entstehenden Säure die Zersetzung, welche Säuren bewirken, zu benutzen, so wurde eine Quantität mit Schwefelsäure destillirt und das saure Destillat, in welchem farblose Oeltröpfchen herumschwammen, mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das ausgewaschene und getrocknete Silbersalz hinterliefs beim Glühen 51,82 pC. Silber; nämlich 0,307 Grm. Substanz gaben 0,159 Grm. Silber.

Das Aequivalent der Säure ist hiernach 92,4; das der wasserfreien Valeriansäure ist aber 93.

Valeriansaures Silberoxyd enthält :

	gefunden
51,62 pC.	51,82 pC.

Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dafs die aus Käsestoff und Leim erhaltenen Körper identisch sind.

Als die Flüssigkeit, welche von der Darstellung des Valeronitrils noch übrig war und einen Siedepunkt von über 128° hatte, bis auf einen kleinen Rest abdestillirt wurde, so behielt man etwas Weniges einer gelbgefärbten, aber nicht nach Zimmt riechenden Substanz, welche an der Luft nach kurzer Zeit fest

wurde. Die Menge war zu klein, um sie einer genauern Untersuchung unterwerfen zu können, allein ihren physikalischen Eigenschaften nach war sie Benzoësäure; sie löste sich in Aether und kochendem Wasser, und liefs sich zwischen zwei Uhrgläsern in glänzenden Nadeln sublimiren, hieraus würde folgen, dafs auch bei der Zersetzung des Käsestoffs durch Chromsäure Bittermandelöl erzeugt wird.

Nachdem das Valeronitril nachgewiesen war, wurde auch nach dem von Schlieper mit dem Namen Valeracetonitril bezeichneten und durch seine Zusammensetzung so merkwürdiger Körper gesucht. Allein es gelang nicht, ihn aufzufinden, obgleich es bei der so ähnlichen Beschaffenheit des Oelgemenges sehr wahrscheinlich erschien. Die Analysen, welche mit Substanzen angestellt wurden, die zwischen 68° und 70° überdestillirt waren, zeigten zu bedeutende Abweichungen im Gehalt von der Schlieper'schen Substanz.

Schlieper fand 61 pC. Kohlenstoff und 11 pC. Stickstoff. Die von mir untersuchten Flüssigkeiten enthielten alle mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff, auch konnte bei den oben angegebenen Temperaturen keine gröfsere Stabilität des Siedepunktes wahrgenommen werden. Entweder bildet sich also das Valeracetonitril nicht bei der Zersetzung des Käsestoffs durch Chromsäure, oder es war die von Schlieper untersuchte Substanz ein Gemenge von Valeronitril mit dem Körper $C_6 H_6 O_2$. Spätere Versuche sollen hierüber entscheiden.

b. *Die Säuren.*

Unter den gebildeten Säuren befand sich, wie gleich im Anfang erwähnt worden, Blausäure, und bei der Entfernung derselben durch Quecksilberoxyd gab sich eine geringe Menge Ameisensäure durch Reduction von Quecksilberoxyd zu erkennen; die übrigen Säuren wurden in derselben Weise von einander geschieden, wie im ersten Abschnitte beschrieben wurde, nur

mit dem kleinen Unterschiede, dafs die Natronsalze, bevor ihre Lösung noch die Consistenz eines Syrups hatte, schon mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurden; es zeigte sich nämlich bei einer Probe, die mit etwas Schwefelsäure vermischt wurde, dafs sich eine reichliche Menge eines Körper in Form von kleinen Blättchen und Nadeln abschied, die ganze Lösung der Natronsalze wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so lange als bei neuem Zusatz von Säure noch etwas gefällt wurde. Die ausgeschiedene Substanz wurde durch Filtration getrennt, das Filtrat destillirt, wieder mit kohlensaurem Natron gesättigt und nun zur Syrupconsistenz abgedampft. Die krystallinische Substanz wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser zuletzt ganz farb- und geruchlos erhalten, sie löste sich mit Leichtigkeit in Aether, sublimirte schon bei gelinder Hitze in glänzenden Nadeln und war ihrem Aeufsern nach überhaupt als Benzoësäure nicht zu verkennen. Zur Versicherung wurde eine Verbrennungsanalyse angestellt, und dadurch folgende Zahlen erhalten:

0,2055 gaben 0,5160 CO_2 und 0,0940 HO.

Benzoësäure enthält:

				gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	68,85	68,46
6 „	Wasserstoff	6	4,91	5,06
4 „	Sauerstoff	32	26,24	26,48
		122	100,00	100,00.

Aus der zur Syrupconsistenz abgedampften Lösung der Natronsalze krystallisirte nach einiger Zeit eine reichliche Menge eines Salzes, welches alle Eigenschaften des essigsauren Natrons besafs.

0,540 dieses Salzes verloren im Wasserbade 0,216 an Gewicht = 40,00 pC.

0,318 des getrockneten Salzes gaben 0,278 SO_3 NaO = 0,121 NaO = 38,05 pC.

Die Rechnung giebt 39,61 pC. Wasser und 37,95 pC. NaO.

Die Mutterlauge des essigsauren Natrons enthielt noch die Salze von Baldriansäure und Buttersäure gelöst. Die erstere wurde durch Vermischen der Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure als dünne braune Oelschicht erhalten, die abgenommen, mit Wasser einige Male geschüttelt und dann rectificirt wurde; die jetzt farblose ölige Säure besafs aber einen Geruch, der auf Verunreinigung mit einer andern Säure schliefsen liefs, die Quantität war aber zu gering, um eine Trennung durch die Barytsalze vornehmen zu können. Das Silbersalz, welches aus dieser Säure dargestellt wurde, gab folgende Zahlen :

0,412 hinterliefsen beim Glühen 0,212 metallisches Silber.
0,327 gaben 0,3480 CO_2 und 0,1350 HO.

In Procenten :

	gefunden.	valerians. Silberoxyd enthält
Kohlenstoff	29,02	28,70
Wasserstoff	4,55	4,30
Sauerstoff	14,98	15,33
Silber	51,45	51,67
	100,00	100,00.

Es ergiebt sich aus der Vergleichung der gefundenen und berechneten Zahlen, dafs die Valeriansäure mit einer Säure von gröfserem Aequivalent in kleiner Menge verunreinigt war.

Aus dem Waschwasser der Valeriansäure und der Flüssigkeit, aus welcher sich letztere abgeschieden hatte, wurde die Buttersäure durch Destillation und Sättigen des Destillats mit Chlorcalcium abgeschieden und durch Rectification gereinigt. Ob die farblose ölige Säure aufser Buttersäure auch Metacetonsäure enthielt, darüber konnte ich keinen Aufschlufs erhalten,

durch den Siedepunkt war der kleinen Menge wegen keine Trennung möglich, und durch Sättigen der Säure mit Baryt und Verdunsten, wurde aufser einem Salze in wasserfreien durchsichtigen Prismen, welches seinem Barytgehalt nach reiner buttersaurer Baryt war, eine Mutterlauge erhalten, welche beim weitern Abdampfen keine Krystalle mehr lieferte, sondern zu einer glasigen Masse eintrocknete, die sich in Wasser und Weingeist mit Leichtigkeit löste.

Das krystallisirte Barytsalz, aus welchem geschlossen wurde, dafs die darin enthaltene Säure Buttersäure sey, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,3680 gaben 0,2750 SO_3 BaO = 0,180 BaO.

Hieraus berechnetes Aequivalent 80.

Wasserfreie Buttersäure 79.

Buttersaurer Baryt enthält :

		gefunden
BaO	49,22	48,91.

Hiermit ist die Reihe der flüchtigen Zersetzungsproducte geschlossen, welche aus dem Käsestoff erhalten wurden; es giebt deren noch mehrere, allein sie bilden sich in so geringer Menge, dafs ihre Erkennung unmöglich wird, es sey denn, dafs mit weit beträchtlicheren Quantitäten gearbeitet würde, als bereits geschehen ist.

Zur bequemeren Uebersicht will ich die einzelnen Producte jetzt noch einmal der Reihe nach anführen :

Mit Manganhyperoxyd :

1)	Aldehyd der Essigsäure	$C_4 H_3 O$, HO.
2)	„ „ Metacetons. (?)	$C_6 H_5 O$, HO.
3)	„ „ Buttersäure	$C_8 H_7 O$, HO.
4)	Bittermandelöl	$C_{14} H_5 O_2$, H.
5)	Ameisensäure	$C_2 H O_3$, HO.
6)	Essigsäure	$C_4 H_3 O_3$, HO.
7)	Metacetonsäure	$C_6 H_5 O_3$, HO.

8) Buttersäure	$C_8 H_7 O_3$, HO.
9) Valeriansäure	$C_{10} H_9 O_3$, HO.
10) Capronsäure	$C_{12} H_{11} O_3$, HO.
11) Benzoësäure	$C_{14} H_5 O_3$, HO.

Mit Chromsäure :

Aldehyd der Metacetonsäure (?)	$C_6 H_5 O$, HO.
Bittermandelöl	$C_{14} H_5 O_2$, H geringe Menge.
Ameisensäure	$C_2 H O_3$, HO geringe Menge.
Essigsäure	$C_4 H_3 O_3$, HO.
Buttersäure	$C_8 H_7 O_3$, HO.
Valeriansäure	$C_{10} H_9 O_3$, HO.

Benzoësäure mit Spuren von Capronsäure (?)

Benzoësäure	$C_{14} H_5 O_3$, HO.
Blausäure	$C_2 N$, H.
Valeronitril	$C_{10} H_9 N$.
Schweres Oel nach Zimmtöl riechend	?
Metacetonsäure.	

Wenn man von den Zersetzungsproducten des Käsestoffs durch Chromsäure die Blausäure und das Valeronitril hervorhebt, so will es scheinen, als ob die Wirkungsweise der Chromsäure auf diese Substanz verschieden sey von der des Manganhyperoxyds. Die Verschiedenheit ist jedoch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, nur scheinbar.

Die Blausäure und das Valeronitril vertreten in den mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltenen Destillaten die Stelle der Ameisensäure und Valeriansäure; es wurde oben erwähnt, dafs sich die beiden letzten nur in sehr geringer Menge vorfinden, während sie bei Anwendung von Manganhyperoxyd in nicht unbeträchtlicher Menge erhalten werden.

Die Blausäure und das Valeronitril lassen sich als die Ammoniaksalze der Ameisen- und Valeriansäure betrachten, in denen aber die Elemente von 3 Aeq. Wasser ausgetreten sind;

sie sind aus diesen Salzen entstanden durch die Einwirkung einer höheren Temperatur allein.

Um diefs einzusehen, mufs man das Verhalten der Rückstände von den Destillationen gegen Alkalien kennen. Uebersättigt man nämlich den Rückstand von der Destillation mit Braunstein, mit Kalk, so entwickelt sich eine solche Menge von Ammoniak, dafs man glauben möchte, aller Stickstoff des Käsestoffs bleibe in Form von Ammoniak an Schwefelsäure gebunden zurück. Behandelt man den Rückstand von der Destillation mit chromsaurem Kali ebenfalls mit Kalk, so entwickelt sich kaum eine Spur von Ammoniak.

Das oben angegebene Verhältnifs von Schwefelsäure zum Braunstein ist von der Art, dafs etwa $^1/_3$ der ganzen Schwefelsäuremenge frei in der Mischung bleibt; wenn nun durch die Einwirkung von Schwefelsäure und von Sauerstoff die Atome des Käsestoffs getrennt werden und in Folge dieser Trennung Valeriansäure, Ameisensäure und Ammoniak entstehen, so wird letzteres sich mit der freien Schwefelsäure verbinden und die Valerian- und Ameisensäure werden überdestilliren.

In dem angegebenen Verhältnifs von Schwefelsäure zum sauren, chromsauren Kali, wird die Schwefelsäure beinahe vollständig durch das Kali und das gebildete Chromoxyd gebunden; Valeriansäure und Ameisensäure können sich jetzt mit Ammoniak verbinden, und es werden sich diese Säuren nur dann im Destillate finden, wenn entweder das Ammoniak nicht zur Sättigung derselben hinreicht, oder wenn Schwefelsäure im Ueberschufs vorhanden ist. Schlieper hat schon bei der Destillation des Leims die Beobachtung gemacht, dafs man, um Valeronitril und Blausäure zu erhalten, eine gewisse Grenze mit der Schwefelsäure nicht überschreiten darf, sonst erhält man nur Säuren im Destillate, und ich kann diefs vollkommen bestätigen.

Um endlich einzusehen, wie die Blausäure und das Valeronitril aus den Ammoniaksalzen der Ameisen- und Valeriansäure

entstanden seyen, darf man nur das bekannte Verhalten gewisser Ammoniaksalze in's Auge fassen.

Ameisensaures Ammoniak zerfällt, nach Döbereiner's Beobachtung, bei 180° in Blausäure und Wasser. Benzoësaures Ammoniak zerfällt in höherer Temperatur, nach der Beobachtung von Fehling, in Benzonitril und Wasser. Die Zersetzung dieser beiden Salze ist ganz analog und die Blausäure erscheint hiernach als Formylnitril :

$$\begin{array}{rl} & C_2\ H\ O_3,\ N\ H_3 \\ - & \quad O_3,\quad H_2 \\ \hline = & C_2\ H \qquad N = C_2\ N,\ H. \end{array}$$

Benzoësaures Ammoniak

$$\begin{array}{rl} & = C_{14}\ H_5\ O_3,\ N\ H_3 \\ - & \quad\quad O_3,\quad H_2 \\ \hline = & C_{14}\ H_5 \qquad N = \text{Benzonitril.} \end{array}$$

Bei welcher Temperatur die letztere Zersetzung vor sich geht, ist zwar nicht bekannt, allein sie kann nicht sehr hoch seyn, wegen der Gegenwart des Wassers, welches in grofser Menge fortwährend erzeugt wird.

Es läfst sich gewifs annehmen, dafs die Mischung von Schwefelsäure mit chromsaurem Kali etc. im Kochen eine Temperatur besitzt, welche hinreichend hoch ist, um valeriansaures Ammoniak in gleicher Weise zu zersetzen, wie das ameisensaure, wonach dann die Entstehung von Valeronitril und Blausäure nur von dem Verhältnifs der Schwefelsäure zum chromsaurem Kali und von der Temperatur abhängig erscheint und nicht von der Natur des Oxydationsmittels.

Die angewandten Gewichtsmengen von Braunstein und saurem chromsaurem Kali zu gleichem Gewichte von Käsestoff sind von der Art, dafs sie nahezu als Aequivalent in Bezug auf den verwendbaren Sauerstoff betrachtet werden können; doch war bei dem chromsauren Kali offenbar ein Ueberschufs vor-

handen, sonst hätte auch durch Aldehyd der Essig- und Buttersäure erhalten werden müssen. Bei der Anwendung von Braunstein wird es wohl nicht gelingen, Valeronitril zu erhalten, weil seine Beschaffenheit die Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure erfordert.

Die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins und des Leims durch Manganhyperoxyd.

Wenn man die Zersetzungsproducte des Caseïns durch Chromsäure vergleicht mit denen des Leims, wie sie von Schlieper in Bd. LIX S. 1 dieser Annalen beschrieben sind, so findet man eine überraschende Uebereinstimmung in den einzelnen Producten. Die Leimsubstanz, die man in Bezug auf ihre chemische Constitution so sehr verschieden von den Blutbestandtheilen und dem Caseïn betrachtet, weil sie in ihrer procentischen Zusammensetzung einige Abweichungen zeigen, tritt hiernach in eine viel nähere Beziehung zu diesen Substanzen, als vielleicht bisher vermuthet worden ist, in eine Beziehung, die auf dem Wege der Elementaranalyse unmöglich ermittelt werden kann, wohl aber möchte dieſs durch gründliches Studium der Zersetzungsproducte dieser Substanzen geschehen können.

Uebrigens hat es sich auch gezeigt, daſs man mit Unrecht die Leimsubstanz von den schwefelhaltigen Thiersubstanzen trennt; Schlieper fand in der Hausenblase bei zwei Versuchen das eine Mal 0,58, das andere Mal 0,54 pC. Schwefel, mehr Schwefel, als man eine Reihe von Jahren in dem Albumin des Blutes angenommen hat; in der organischen Substanz der Knochen fand er 0,14 pC. Schwefel. Vergleicht man die Leimsubstanz in Bezug auf ihren Stickstoffgehalt mit den Blutbestandtheilen und dem Caseïn, so zeigt sich, daſs sie dem Fibrin eben so nahe steht, als das Fibrin dem Albumin oder Käsestoff, so daſs es scheinen möchte, als bilde das Fibrin gleichsam ein Ueber-

gangsglied von Albumin oder Caseïn zur Leimsubstanz. Diese Meinung gewinnt sehr an Wahrscheindichkeit, wenn man die Zersetzungsproducte, welche diese Substanzen durch MnO_2 oder CrO_3 liefern, nicht allein nach Qualität, sondern auch den Quantitäten nach vergleicht, in denen die einzelnen Producte von den erwähnten vier Substanzen erhalten werden.

Bevor jedoch über diese Verhältnisse Näheres angegeben werden kann, mufs gezeigt werden, dafs alle diese Substanzen dieselben Zersetzungsproducte liefern, auch soll mit wenigen Worten angegeben werden, in welchem Grade der Reinheit sie angewandt wurden.

Das Fibrin, durch Schlagen von frisch gelassenem Blut erhalten, wurde mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis dieses farblos ablief, hierauf wurde es noch einige Mal mit heifsem Wasser übergossen, stark ausgeprefst und zuletzt getrocknet.

Zu einigen Destillationen wurde auch Fleisch von einem mageren Pferde genommen, das zu anderen Zwecken wiederholt mit Wasser ausgelaugt, zuletzt ausgekocht worden war; es konnte kein Unterschied zwischen den Producten wahrgenommen werden.

Das Albumin war aus Blut dargestellt, welches durch Schlagen von Fibrin befreit worden; die Blutkörperchen wurden durch gesättigte Glaubersalzlösung abgeschieden und das kaum noch röthliche Filtrat durch Erhitzen coagulirt. Das Coagulum wurde ausgeprefst, wiederholt mit heifsem Wasser übergossen, wieder geprefst und zuletzt getrocknet.

Zu den Versuchen mit Leim diente eine von den besseren Sorten des Handels, sie wurde ohne weitere Reinigung in Anwendung gebracht.

Die Mischungsverhältnisse und das Verfahren überhaupt, wie sie bei Caseïn beschrieben worden sind, bewährten sich auch bei diesen Substanzen, so dafs Nichts weiter hinzuzufügen ist.

Die Destillate, welche von diesen Substanzen erhalten wurden, liefsen sich dem Geruch nach weder von einander, noch von dem des Käsestoffs unterscheiden. Sie enthielten sämmtlich keine Spur von Blausäure, reagirten sauer und gaben nach Entfernung der Säuren durch Kalk und nochmaliger Destillation mit Kali und salpetersaurem Silberoxyd die Reactionen des Aldehyds.

Die nicht sauren Producte wurden durch wiederholte Rectificationen concentrirt und dadurch zuletzt in Form einer öligen Flüssigkeit erhalten, diese aber durch weitere Rectification zuerst im Wasserbade, wobei die Dämpfe, wie bei Caseïn beschrieben, durch eine lange aufsteigende Röhre streichen mufsten, zuletzt über freiem Feuer in vier Portionen geschieden. Die flüchtigste Portion verhielt sich nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und nochmaliger Rectification als reiner Aldehyd, erkennbar an seinem niedrigen Siedepunkt, seinem erstickenden Geruche und seinen Reactionen gegen Kali und Silberlösung. Da ich eine reichliche Menge dieser Substanz besonders aus Leim erhalten hatte, so wollte ich es nicht versäumen, eine Verbrennung davon vorzunehmen. Die Resultate waren folgende:

I. 0,2040 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,406 CO_2 und 0,170 HO.

II. 0,1560 Grm. gaben 0,310 CO_2 und 0,130 HO.

Aldehyd = $C_4 H_4 O_2$ enthält:

				gefunden	
				I.	II.
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	54,54	54,21	54,16
4 „	Wasserstoff	4	9,09	9,26	9,25
2 „	Sauerstoff	16	36,36	36,53	36,91
		44	100,00	100,00	100,00.

Bei Fibrin und Albumin wurde der Aldehyd mit Ammoniak verbunden und analysirt.

1) Aus Fibrin :

0,229 Grm. Substanz gaben 0,2370 HO und 0,3320 CO_2.

0,246 Grm. Substanz gaben 0,396 Grm. metallisches Platin.

2) Aus Albumin :

0,298 Grm. Substanz gaben 0,4290 CO_2 und 0,3110 HO.

0,3180 Grm. gaben 0,508 Platin.

Aldehydammoniak = $C_4 H_3 O$, HO, NH_3 enthält :

				gefunden	
				Fibrin	Albumin
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	39,34	39,51	39,26
7 »	Wasserstoff	7	11,47	11,48	11,57
2 »	Sauerstoff	16	26,26	26,25	26,80
1 »	Stickstoff	14	22,95	22,76	22,57
		61	100,00	100,00	100,00.

Als zweite Portion wurde durchgängig eine Flüssigkeit aufgesammelt, welche zwischen 50° und 80° des Wasserbades überdestillirte. In dieser Flüssigkeit wurde nach dem Körper $C_6 H_6 O_2$ gesucht, allein nur bei Fibrin und Albumin konnte er in solcher Menge und Reinheit erhalten werden, um sich durch die Analyse von der Identität mit der aus Caseïn erhaltenen Substanz zu überzeugen. Der Leim, und diefs ist der einzige Unterschied, welchen ich wahrnehmen konnte, scheint diesen Körper nicht zu liefern, oder wenigstens in so geringer Menge, dafs seine Scheidung von Essigsäure, Aldehyd und Buttersäurealdehyd nicht gelingt. Die bei der angegebenen Temperatur aus dem ölartigen Producte des Leims erhaltene Flüssigkeit verhielt sich als wasserhaltiger Aldehyd, dem etwas Buttersäurealdehyd beigemengt war, nachweisbar durch wässeriges Ammoniak.

Die Quantitäten des Körpers $C_6 H_6 O_2$, welche aus Fibrin und Albumin erhalten wurden, waren leider zu gering, um die Eigenschaften desselben näher studiren zu können.

0,2020 Grm. von aus Fibrin erhaltener Substanz gaben 0,4610 CO_2 und 0,1890 HO.

0,2500 Grm. Substanz aus Albumin gaben 0,5660 CO_2 und 0,2380 HO.

In Procenten erhalten aus :

	Fibrin	Albumin	$C_6 H_6 O_2$
Kohlenstoff	62,22	61,72	62,06
Wasserstoff	10,39	10,56	10,34
Sauerstoff	27,39	27,72	27,70
	100,00	100,00	100,00.

Die dritte Portion bestand durchweg aus einer Flüssigkeit, die bei der Siedhitze des Wasserbades überdestillirte, sie stellte bei allen drei Körpern eine farblose, ölige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit dar, welche sich durch ihr Verhalten gegen wässeriges Ammoniak als dieselbe Substanz erkennen liefs, die aus Caseïn erhalten und von der gezeigt wurde, dafs sie der Aldehyd der Buttersäure ist.

Die Quantitäten aus Leim und aus Albumin waren nur klein, sie wurden jede für sich noch ein Mal mit Wasser rectificirt und die Destillation unterbrochen, als etwa die Hälfte übergegangen war, um vor der Verunreinigung mit der vierten Substanz gesichert zu seyn. Das Destillat wurde mit wässerigem Ammoniak geschüttelt und die gebildete Ammoniakverbindung analysirt.

Aus Fibrin wurde eine viel reichlichere Menge erhalten, so dafs es möglich war, sie in den zur Analyse nöthigen Zustand der Reinheit zu bringen.

0,2005 Grm. gaben 0,4850 CO_2 und 0,2030 HO.

In Procenten :

	gefunden	$C_6 H_6 O_2$ HO
Kohlenstoff	66,32	66,66
Wasserstoff	11,22	11,11
Sauerstoff	22,46	22,23
	100,00	100,00.

Die Ammoniakverbindung gab folgende Zahlen :

0,220 Grm. gaben 0,213 CO_2 und 0,234 HO.

0,2500 Grm. gaben 0,140 Grm. metallisches Platin.

0,240 Grm. der Ammoniakverbindung aus Leim, gaben 0,2340 CO_2 und 0,2560 HO.

0,2045 Grm. der Ammoniakverbindung aus Albumin gaben 0,2000 CO_2 und 0,220 HO.

Der Stickstoff wurde in den beiden letzten nicht bestimmt, da die Uebereinstimmung im Kohlenstoff und Wasserstoff mit den berechneten Zahlen keinen Zweifel zuläfst.

In Procenten wurden gefunden aus :

	Fibrin	Leim	Albumin	$C_8H_7O_2HO, NH_3 + 10$ aq. enthält
Kohlenstoff	26,36	26,58	26,66	26,81
Wasserstoff	11,81	11,87	11,93	11,73
Stickstoff	7,88	„	„	7,82
Sauerstoff	53,95	„	„	53,64
	100,00.			100,00.

Die vierte Portion bestand bei dem Fibrin, wie bei dem Albumin und Leim, wiederum aus derselben Substanz, sie stellte ein schweres Oel von dem Geruche des Bittermandelöls dar, sie verwandelte sich an der Luft in einen festen weifsen, leicht sublimirbaren, in Aether und kochendem Wasser löslichen Körper. Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dafs die erhaltenen Substanzen Bittermandelöl seyen, zur vollkommenen Sicherstellung wurden jedoch einige Analysen angestellt, deren Resultate mitgetheilt werden sollen.

Die weifse Substanz, in welche sich das Oel aus Fibrin an der Luft verwandelt hatte, wurde mit Hülfe von etwas Ammoniak in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Salpetersäure übersättigt, und der entstandene Niederschlag durch Aufkochen wieder gelöst; beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich glänzende Blättchen von vollkommener Weifse aus, sie wurden ab-

filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der Analyse unterworfen, gaben sie folgende Zahlen :

0,184 gaben 0,450 CO_2 und 0,083 HO.

Die aus dem Oele von Leim erhaltene und auf dieselbe Weise gereinigte Substanz gab folgende Resultate :

0,188 gaben 0,474 CO_2 und 0,086 HO.

In Procenten aus :

	Fibrin	Leim	$C_{14} H_5 O_2$, HO
Kohlenstoff	68,42	68,72	68,85
Wasserstoff	5,11	5,05	4,91
Sauerstoff	26,47	26,23	26,24
	100,00	100,00	100,00.

Die Quantität von Oel, welche aus Albumin erhalten worden, war grofs genug, um eine zur Analyse hinreichende Menge von vollkommener Reinheit darzustellen. Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Zahlen :

0,173 Grm. gaben 0,498 CO_2 und 0,091 HO.

In Procenten :

	gefunden	$C_{14} H_5 O_2$, H
Kohlenstoff	78,49	79,24
Wasserstoff	5,83	5,66
Sauerstoff	15,68	15,10
	100,00	100,00.

Dieselbe Uebereinstimmung, welche sich bei den nicht sauren Producten von Albumin, Fibrin und Leim mit den aus Caseïn erhaltenen herausstellte, ergab sich auch bei der Untersuchung der Säuren; um jedoch nicht zu weitläuftig zu werden, möge die Mittheilung der analytischen Resultate unterbleiben und nur einige wenige Worte in Bezug auf die Mengenverhältnisse beigefügt werden. Alle drei Stoffe lieferten die Essig- und Ameisensäure im Vergleich zu den übrigen Säuren in vorherschender Menge, bei dem Fibrin fand sich die Buttersäure und beim Leim die Valeriansäure in verhältnifsmäfsig reichlichster

Menge vor. Benzoësäure war immer, aber nur in kleiner Menge vorhanden. Für die Gegenwart der Metacetonsäure glaube ich wenigstens bei den Zersetzungsproducten des Fibrins sicheren Beweis gefunden zu haben; es war zwar nicht möglich, die Säure für sich im reinen Zustand darzustellen, oder in Verbindung mit Silberoxyd zu erkennen und zu analysiren, allein die erste Portion Säure, welche unter 130° bei der Reindarstellung der Buttersäure durch Destillation erhalten wurde, und welche die Metacetonsäure, wenn sie vorhanden, nebst Essigsäure enthalten müfste, gab mit Silberoxyd ein Salz, welches durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren in derselben Form erhalten wurde, wie das bekannte, von Gottlieb entdeckte Doppelsalz. Es konnte leider nur eine Silberbestimmung gemacht werden.

0,303 des Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,187 Grm. metallisches Silber = 61,71 pC.

Der Zusammensetzung des Doppelsalzes entspricht die Zahl 62,06.

Die Capronsäure wurde nicht gefunden, es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dafs sie stets vorhanden war, 1) besafs die Valeriansäure immer einen üblen, schweifsartigen Geruch, welcher der reinen Säure nicht angehörte, und 2) wurde der Silbergehalt in den dargestellten Salzen stets etwas zu niedrig gefunden. Um die Capron- und Metacetonsäure nachzuweisen, müssen sehr bedeutende Quantitäten von Fibrin etc. in Arbeit genommen werden.

Es bleiben jetzt einige Worte über die Zersetzungsproducte des Fibrins und Albumins durch Destillation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu erwähnen übrig.

Die Producte wurden ganz gleich gefunden mit denen aus Leim und Caseïn.

Die Destillate waren reich an Blausäure und lieferten nach Entfernung der letzteren durch Quecksilberoxyd bei wiederholten Rectificationen ein farbloses, ölartiges Liquidum und das schwere zimmtölartig riechende Oel, aber letzteres immer nur in höchst geringer Menge.

Unter den Säuren fand sich wieder Benzoësäure und Essigsäure in reichlicher Menge. Buttersäure lieferte das Fibrin in reichlicherer Menge als das Albumin und selbst als von Käsestoff erhalten worden.

Aus dem leichten Oelgemenge konnte sowohl bei Albumin als bei Fibrin das Valeronitril in vollkommener Reinheit dargestellt werden, wie sich aus folgenden Zahlen ergeben wird.

Aus Fibrin :

0,2270 Grm. gaben 0,5980 CO_2 und 0,2240 HO.

0,3140 Grm. gaben 0,372 Grm. metallisches Platin.

Aus Albumin :

0,190 Grm. gaben 0,5010 CO_2 und 0,1890 HO.

		berechnet		Erhalten aus Albumin	Erhalten aus Fibrin
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	72,28	71,89	71,80
9 „	Wasserstoff	9	10,84	11,05	10,92
1 „	Stickstoff	14	16,86	„	16,75.

Die stickstofffreie Substanz konnte nicht reiner dargestellt werden, weil hierzu viel gröfsere Quantitäten von rohem Oel erforderlich sind, als zu Gebote standen. Es soll aber eines Versuches erwähnt werden, der in der Absicht angestellt wurde, das Valeracetonitril aufzufinden. Das Valeracetonitril wird nach Schlieper's Angabe beim Kochen mit Alkalien oder mit Schwefelsäure zersetzt in Essigsäure, Valeriansänre und Ammoniak, es wurde daher die Flüssigkeit, welche dem Siedepunkt nach Valeracetonitril enthalten konnte, mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und die neutrale Flüssigkeit verdunstet, in der Hoffnung, Krystalle von

essigsaurem Natron zu erhalten, allein die Flüssigkeit trocknete allmählig ein, ohne Krystalle geliefert zu haben. Das eingetrocknete Salz wurde jetzt mit verdünnter Schwefelsäure in einem hohen und engen Cylinderglas zersetzt und die abgeschiedene Valeriansäure vorsichtig mit einer Pipette abgenommen. Die Flüssigkeit, welche über dem allmählig auskrystallisirten schwefelsauren Natron stand und welche die Essigsäure enthalten mufste, wurde wiederum destillirt, das Destillat mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Quantität des Silbersalzes war leider zu gering, um auf ein genaues Resultat rechnen zu dürfen.

0,180 gaben 0,109 metallisches Silber = 60,55 pC., eine Zahl, aus welcher Nichts geschlossen werden konnte, da sie zu hoch für metacetonsaures und zu niedrig für essigsaures Silberoxyd ist.

Bei Untersuchung der Säuren wurden dieselben Resultate wie bei Caseïn erhalten, so dafs Nichts hinzuzufügen ist; über die Quantitäten, in denen die einzelnen sich erzeugten, soll später das Nähere angegeben werden.

Es wurde oben bei dem Caseïn gezeigt, dafs die Zersetzungsproducte dieselben sind, ob Chromsäure oder Manganhyperoxyd zur Oxydation angewendet werden, und es möchte daher überflüssig erscheinen, dafs auch das Fibrin und das Albumin mit diesen beiden Oxydationsmitteln behandelt wurden; es war es auch in Bezug auf die einzelnen Producte, in Bezug auf das Gesammtresultat aber von grofser Wichtigkeit; es möchte ferner Manchem unnöthig erscheinen, dafs in dem Vorhergehenden die einzelnen Producte wiederholt namhaft gemacht und die analytischen Resultate beigesetzt wurden, anstatt sich mit einer einfachen Erklärung, die Producte von Fibrin z. B. seyen dieselben wie bei Caseïn, zu begnügen. Gegen einen Vorwurf der Art glaube ich mich kaum vertheidigen zu müssen, indem die Nothwendigkeit davon sogleich eingesehen werden mufs, wenn

man den Zweck, der dieser ganzen Untersuchung zu Grunde liegt, im Auge hat. Es sollten ja die Zersetzungsproducte des Caseïns u. s. w. ermittelt werden, um durch jene einen Begriff von der wahren Zusammensetzung dieser Körper zu erlangen und den Grund ihrer Verschiedenheiten einsehen zu lernen. Um diesen Zweck zu erreichen, war es vor Allem nothwendig, die Zersetzungsproducte der vier in Betracht gezogenen Körper genau zu studiren, und da Caseïn und Leim mit CrO_3 und MnO_2 behandelt waren, so mufsten auch Albumin und Fibrin damit behandelt werden, um jede etwaige Verschiedenheit in der Qualität der Producte aufzufinden.

Es durfte ferner Nichts versäumt werden, was zur eigenen und zur Ueberzeugung Anderer beitragen konnte, daher denn auch die Mühe, welche durch die Ausführung so vieler Analysen erwuchs, nicht in Anschlag gebracht wurde.

Aus der Uebereinstimmung in den Resultaten bei Anwendung zweier Oxydationsmittel, die ihren Sauerstoff so verschieden fest gebunden enthalten, folgt aber auch, dafs die Producte constant sind, d. h. ihre Bildung ist immer abhängig von einer gewissen Menge Sauerstoff, aber sie ist unabhängig von der Zeit, in der er dargeboten wird, und diefs ist von Wichtigkeit, wenn es sich um vergleichende Versuche handelt.

Es wäre gewifs ein Irrthum, wenn man glauben wollte, die in dem Vorhergehenden bechriebenen Producte seyen durch einfache Oxydation der Körper entstanden, aus denen sie erhalten wurden; es unterliegt keinem Zweifel, dafs die Bildung dieser Producte eine Spaltung der ganzen, das Caseïn z. B. constituirenden Gruppe von Atomen in mehrere Gruppen, durch Schwefelsäure vorangeht, dafür spricht die schon vorn mitgetheilte Beobachtung, dafs die flüchtigen Producte in reichlicher Menge erhalten wurden, wenn die Lösungen von Käsestoff u. s. w. in Schwefelsäure erst längere Zeit gestanden hatten. Von solchen Spaltungsproducten durch Mineralsäuren ist bereits das

Leucin und Tyrosin durch die Untersuchungen Bopp's bekannt, von dem Leucin ist bekannt, dafs es unter gewissen Umständen Valeriansäure und Ammoniak liefert, zwei Substanzen, die sich auch unter den durch Oxydation erhaltenen sich befinden. Welcher Gruppe von Atomen das Bittermandelöl und die beiden Körper ihre Entstehung verdanken, wird erst aus dem genauen Studium der Spaltungsproducte sich ergeben.

Die bis jetzt erlangten Kenntnisse von den Zersetzungsproducten des Käsestoffs, des Leims und der beiden Blutbestandtheile sind noch zu unvollständig, um durch dieselben schon zur Beantwortung der Frage über die Constitution erwähnter Körper zu gelangen; nichts desto weniger lassen sich Betrachtungen an dieselben knüpfen, welche gewifs Beachtung verdienen. Schon weiter vorn wurde angedeutet, dafs aus der Ermittelung der relativen Mengen, in denen die einzelnen Producte von den vier in Untersuchung genommenen Stoffen erhalten werden, hervorzugehen scheine, als bilde das Fibrin gleichsam ein Uebergangsglied von Caseïn oder Albumin zur Leimsubstanz, und diefs soll jetzt näher ausgeführt werden.

Die Vergleichung der Producte kann nicht nach gleichen Gewichten von Caseïn etc. angestellt werden, weil die Ausbeute bei Operationen, wie die Destillation, besonders wenn sie in Glasgefäfsen vorgenommen werden mufs, von nicht zu beseitigenden Nebenumständen abhängt, sie läfst sich aber mit gleichen Raumtheilen von dem rohen ölartigen Producte vornehmen, welches durch mehrere Destillationen erhalten wurde, und somit als mittleres Ergebnifs betrachtet werden kann. Es müssen ferner die Säuren in Betracht gezogen werden, welche den in dem ölartigen Producte enthaltenen Substanzen entsprechen, denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs die Essigsäure und ihr Aldehyd, oder die Benzoësäure und das Bittermandelöl, derselben Gruppe von Atomen entstammen, sie müssen daher zusammengenommen werden.

Wenn man die Essigsäure und ihren Aldehyd als Anhaltspunkte bei der Vergleichung wählt, so reihen sich die in Untersuchung genommenen Stoffe in folgender Weise an einander an : Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim. Das Caseïn liefert am wenigsten, der Leim am meisten, zugleich wurde von Leim am meisten Ameisensäure erhalten, so dafs es scheinen möchte, als stammten der Aldehyd, die Essigsäure und die Ameisensäure von derselben Gruppe von Atomen. Wählt man das Bittermandelöl und die Benzoësäure, so kommt das Caseïn obenan zu stehen, es lieferte am meisten, weniger lieferten Albumin und Fibrin, am wenigsten der Leim.

Das Fibrin unterscheidet sich von allen durch die reichliche Menge von Buttersäure und deren Aldehyd, welche von ihm erhalten werden, die Ausbeute von diesen Substanzen ist beim Leim am allergeringsten, Valeriansäure liefert der Leim am reichlichsten, am wenigsten wurde von Caseïn und Albumin erhalten.

In drei Fällen steht also das Fibrin zwischen Albumin und Caseïn einerseits und dem Leim andererseits, es tritt nur durch die Buttersäure und deren Aldehyd aus der Reihe heraus.

Das Auftreten von Aldehyd unter den Zersetzungsproducten der beiden Blutbestandtheile, des Caseïns und des Leims ist interessant genug, um bei demselben noch einige Augenblicke zu verweilen. Bis jetzt wurde die Bildung dieser Substanz nur bei der Einwirkung oxydirender Stoffe auf Alkohol beobachtet.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei der Behandlung von Fett mit oxydirenden Stoffen ebenfalls Aldehyd entsteht, es bildet sich wenigstens, wie Redtenbacher gezeigt hat, durch Oxydation von Oelsäure die ganze Reihe der Säuren von der Formel : $(CH)_n O_4$, warum sollten sich nicht bei einer minder vollständigen Oxydation die niedrigeren Oxyde derselben Radikale, die Aldehyde bilden? Ich habe Aldehyd bei der Destillation von Milchzucker mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali

und Engelhardt hat diesen Körper bei der trocknen Destillation von milchsaurem Kupferoxyd erhalten, er bildet sich also, wie es scheint, überhaupt bei der Einwirkung von Sauerstoff auf gewisse stickstofffreie, wasserstoffreiche Substanz.

Diefs in Betracht genommen, möchte man fast vermuthen, die Blutbestandtheile des Fibrins und Caseïns enthielten als näheren Bestandtheil einen stickstofffreien Körper, ein Kohlenhydrat vielleicht (Milchzucker oder Fett, welche bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure der Grund der Aldehydbildung wäre). Wenn man ferner die ersten Nahrungsstoffe des jungen Thieres betrachtet, welche aufser einigen anorganischen Substanzen aus Milchzucker, Caseïn und etwas Fett bestehen, aus denen sich also Albumin, Fibrin und Leimsubstanz bilden müssen, so möchte man fast glauben, die letzteren entstehen aus dem Caseïn, indem sich zu seinen Bestandtheilen die Atome von Milchzucker, oder da dieser nirgends im Blut angetroffen, von Fett, in welches, wie erwiesen, der Zucker übergeht, oder von Milchsäure, welche durch einfache Metamorphose des Milchzuckers entsteht, addiren. Wenn man von den Quantitäten von Aldehyd ausgeht, welche von den vier Substanzen erhalten werden, so würde aus dem Caseïn zuerst Albumin, aus diesem Fibrin, aus diesem zuletzt die Leimsubstanz entstehen.

Es soll damit nicht gesagt seyn, dafs das Albumin etc. geradezu als Verbindungen von Caseïn mit verschiedenen Quantitäten von Fett zu betrachten seyen, denn sonst müfste der Stickstoffgehalt im Fibrin und Leim niedriger gefunden werden, als bei Albumin oder Caseïn, er ist aber gröfser, diefs möchte dadurch zu erklären seyn, dafs diejenige Gruppe von Atomen, oder derjenige nähere Bestandtheil des Caseïns, welche der Grund der Bildung von Bittermandelöl ist, allmählig austritt. Caseïn liefert wie angeführt, am meisten, Leim am wenigsten Bittermandelöl. Durch den Eintritt von Fettatomen und dem vielleicht gleichzeitig stattfindenden Austritt einer Gruppe von Atomen,

welche Bittermandelöl liefert, möchte es kommen, dafs der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in dem Caseïn, Albumin und Fibrin gleich, oder nahezu gleichbleibt, im Leim wenig davon verschieden wird, dafs Fibrin und Leim an Stickstoff relativ reicher werden.

Um über die Zusammensetzung der Blutbestandtheile und des Leims ins Reine zu kommen, möchte es vielleicht am Besten seyn, das Caseïn zuerst genau zu studiren und von diesem aus zur Leimsubstanz und zu den übrigen Gebilden des Organismus fortzuschreiten.

Ueber den Gehalt einiger Fleischarten an Kreatin;

von *William Gregory*, Dr. med.

Professor der Chemie an der Universität zu Edinburg.

Die wichtige Untersuchung der Fleischflüssigkeit, die wir Professor v. Liebig verdanken, hat uns mit dem interessanten Stoff, welchen Chevreul entdeckte, genau bekannt gemacht. Da ich sehr begierig war, das Kreatin kennen zu lernen, so entschlofs ich mich, bei der Darstellung desselben die Menge zu bestimmen, die aus verschiedenen Fleischarten erhalten wird, und ich theile hier die Resultate der Versuche mit, die ich bis jetzt zu machen Gelegenheit hatte. Ich habe das von Hrn. von Liebig angegebene Verfahren *), welches sich als sehr zweckmäfsig erwies, genau befolgt. Es ist schon bekannt, dafs man mit grofsen Mengen Fleisch arbeiten mufs, um nur einige Gram-

*) Diese Annal. Bd. LXII.

men Kreatin zu bekommen; und es unterliegt keinem Zweifel, dafs man, um die noch nicht bekannten Bestandtheile der Fleischflüssigkeit, so wie des Harns und anderer thierischer Flüssigkeiten gehörig untersuchen zu können, noch mehr im Grofsen arbeiten mufs. Für solche Versuche ist eine grofse, starke Presse unentbehrlich. Ich habe gefunden, dafs eine Buchbinderpresse von gewöhnlicher Gröfse vortreffliche Dienste leistet. Meine ersten Versuche aber wurden mit einer sehr kleinen Presse gemacht, und obwohl die Resultate, was die Menge des erhaltenen Kreatins betrifft, günstig waren, so war nichtsdestoweniger die Operation äufserst mühsam und lästig, da eine Menge Fleisch, die in der grofsen Presse in zwei Portionen gepreſst werden konnte, in dreifsig Portionen getheilt werden mufste, um in der kleinen gepreſst zu werden, und das Pressen dreimal wiederholt wurde.

1) Ich behandelte zuerst 3,5 Pfund (das Pfund zu 7000 Gran) Hühnerfleisch (das gereinigte Fleisch von 8 Hühnern) genau nach der Liebig'schen Vorschrift, und ich bekam daraus, nachdem gegen das Ende des Abdampfens ein unbedeutender, gröfstentheils aus hohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag abfiltrirt worden war, eine ansehnliche Krystallisation von Kreatin, gemengt mit einem braunen, dicken, flockigen Absatz, wovon weiter unten die Rede seyn wird. Dieser Absatz war in keiner grofsen Menge vorhanden, und die Krystalle liefsen sich davon fast gänzlich trennen. Ich löste dann die Krystalle in kochendem Wasser, filtrirte und bekam nach dem Abkühlen das Kreatin rein und weifs, in schönen glänzenden Prismen. Die Mutterlauge lieferte beim Abdampfen noch eine kleine Portion. Das reine Kreatin wog 5,1 Grm., was auf 1000 Theile frischen Fleisches 3,21 Theile Kreatin entspricht.

2) Ein zweiter Versuch mit einer gleichen Menge Hühnerfleisch gab 4,65 Grm. reines Kreatin, entsprechend auf 1000 Thle. Fleisch 2,9 Thle. Kreatin.

Ich glaube nicht, in diesen Versuchen alles vorhandene Kreatin erhalten zu haben; denn es fand durch den Gebrauch der kleinen Presse ein unvermeidlicher Verlust Statt, und ich habe, wie ich später zeigen werde, Grund zu glauben, dafs etwas Kreatin in dem oben erwähnten flockigen Absatz enthalten war.

Prof. v. Liebig erhielt aus 23548 Grm. Hühnerfleisch 72 Grm. (rohes?) Kreatin, entsprechend auf 1000 Thle. Fleisch 3,2 Thl. Kreatin; womit meine Versuche sehr gut übereinstimmen.

3) 14,75 Pfund Ochsenherzenfleich, auf dieselbe Weise behandelt, mit Hülfe der grofsen Presse, lieferten 9,4 Grm., entsprechend auf 1000 Thle. Fleisch 1,375 Thl. reines Kreatin.

4) 12,5 Pfund Taubenfleisch lieferten 4 Grm. reines Kreatin in Krystallen, und 0,5 Grm. mehr, was aus dem obenerwähnten, flockigen Absatz erhalten wurde. Dieser Absatz zeigte sich auch im Versuch Nro. 3, allein er wurde erst bei Nro. 5 als kreatinhaltig erkannt, und der von Nro. 3, so wie ein Theil des in Nro. 4 gebildeten, war schon weggeworfen worden. Der übrige Theil war auf dem Filtrum zu einer membranartigen Masse eingetrocknet, die aber, mit Wasser gekocht, sich gröfstentheils darin löste, und beim Erkalten und Abdampfen 0,5 Kreatin lieferte. Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs das Taubenfleisch wirklich mehr Kreatin enthält, als wie erhalten wurde, und vielleicht eben so viel als wie das Fleisch der Ochsenherzen. Bei diesem Versuche schien sich während des Abdampfens, was durch einen Zufall sehr verlangsamt wurde, ein gewisser Grad von Fäulnifs einzustellen, wodurch die Flüssigkeit einen sehr starken Harngeruch bekam, der beim Concentriren wieder gröfstentheils verschwand. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs ein Theil des Kreatins dadurch zerstört worden ist, und dafs folglich der Gehalt an Kreatin des Tau-

beefleisches viel zu niedrig ausgefallen ist. Aus 1000 Thln. Taubenfleisch erhielt ich 0,825 Thl. Kreatin.

5,16 Pfund Ochsenherzenfleisch lieferten, wie in den früheren Versuchen behandelt, gar keine Kreatinkrystalle (mit Ausnahme eines einzigen grofsen Prismas), sondern eine ungewöhnlich grofse Menge des so oft erwähnten dicken, braunen etwas flockigen Absatzes, so dafs ich zuerst glaubte, es wäre darin kein Kreatin vorhanden gewesen. Da ich aber keine Ursache sehen konnte, worum das Kreatin hätte verschwinden sollen, so warf ich das Ganze auf das Filtrat, wusch den Niederschlag mit ein wenig kaltem Wasser aus, und kochte ihn mit Wasser, worin er sich zum grofsen Theil löste. Die Auflösung wurde heifs filtrirt und lieferte beim Abkühlen eine beträchtliche Menge Kreatin in der gewöhnlichen Form. Die Mutterlauge, obwohl von bräunlicher Farbe, gab beim Abdampfen noch mehr, im Ganzen 10,3 Grm., was auf 1000 Thln. Fleisch 1,418 Thl. reinem Kreatin entspricht, ein gröfseres Verhältnifs als wie im Versuch Nro 3, worin sich die Kreatinkrystalle gebildet hatten. In Nro. 3 war auch etwas von dem Absatz gebildet worden, allein er wurde, als nicht kreatinhaltig, vernachlässigt und ging so verloren.

Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dafs dieser Absatz, obwohl er dem blofsen Auge amorph erschien, doch das Kreatin in sehr kleinen, in einer flockigen Masse suspendirten, Krystallen enthielt. Jedenfalls ist es wichtig, dafs die Bildung eines solchen Absatzes mit dem Verschwinden des Kreatins nicht verbunden ist. Man mufs also immer den ganzen, sowohl krystallinischen, als amorphen Absatz mit Wasser kochen, wenn man die gröfste Ausbeute an Kreatin erhalten will. Ich zweifle gar nicht, dafs in den Versuchen Nro. 1, 2, 3 und 4 ein Theil des Kreatins in der Form dieses scheinbar amorphen Absatzes verloren ging. Ich bedauere es jetzt, dafs ich die mikroscopische Untersuchung davon versäumte.

6) Da Prof. v. Liebig das Fleisch von Meerfischen nicht untersuchen konnte, so benutzte ich die schöne Gelegenheit des Edinburger Fischmarkts, um zwei sehr gute und häufig vorkommende Fischarten zu untersuchen. 16 Pfund des Fleisches von der Skate (Roche, Raia batis) wurden auf die gewöhnliche Art behandelt, und es zeigte sich bald, dafs während sich das Hechtfleisch gar nicht pressen liefs, das Rochenfleisch im Gegentheil noch leichter wie Hühner- oder Ochsenherzenfleisch gepreſst werden konnte. Dieses Fleisch wird auch sehr leicht, und am besten ausgezogen, indem man es mit etwas mehr als seinem gleichen Gewicht Wasser genau vermischt; die Flüssigkeit läfst sich dann so gut auspressen, dafs eine weitere Behandlung mit Wasser ganz unnöthig ist. Wie bei dem Hechtfleisch, bildet die eingedampfte neutrale Auflösung nach dem Fällen mit Baryt am Ende eine Gallerte, die beinahe farblos und ganz klar ist, und worin sich die Kreatinkrystalle sehr schön bilden. Durch Zusatz von etwas Wasser löst sich die Gallerte leicht auf, so dafs man die Flüssigkeit vom Kreatin abgiefsen kann. Das Kreatin ist sehr schön krystallisirt, fast farblos, und frei von jeder fremden Einmischung, so dafs man bei der Umkrystallisation die heifse Auflösung nicht zu filtriren braucht. Beim Abkühlen bekommt man reines schneeweifses Kreatin. Die 16 Pfund Skate lieferten 4,4 Grm. Kreatin, entsprechend auf 1000 Thle. Fleisch 0,607 Thl. Kreatin. Dieses Verhältnifs ist klein; dennoch ist das Rochenfleisch eine bessere Quelle des Kreatins, als wie die früher besprochenen Fleischarten. Das gereinigte Fleisch ist zwölfmal wohlfeiler wie das Hühnerfleisch, dreimal wohlfeiler wie Ochsenherzen- oder gutes Ochsenfleisch, und liefert fast eben so viel Kreatin wie Ochsenfleisch (welches nach Prof. v. Liebig nur 0,697 Kreatin pro 1000 gab) und die Operation ist unendlich leichter, während das Kreatin in der ersten Krystallisation, wie es aus der Gallerte erhalten wird, beinahe chemisch rein ist und keinen Absatz gemengt enthält.

7) 25 Pfund des Fleisches vom Kabeljau (Gadus morrhua) das eben so leicht extrahirt und gepreſst wird wie die vorige Fleischart, lieferten 10,6 Grm. Kreatin. Dieses Kreatin war das schönste von allen, und erschien in schönen grofsen, glänzenden Prismen, die kaum gefärbt waren, und bei der Umkrystallisation schneeweifse Krystalle gaben. Das Verhältnifs ist gröfser wie beim Ochsenfleisch, oder beim Pferdefleisch (0,697 und 0,72 pro 1000, Liebig), nämlich auf 1000 Thle. Fleisch 0,935 Thl. Kreatin, und ich glaube, dafs man durch sorgfältige Behandlung von dieser Fleischart 1 pro 1000 erhalten wird. Jedenfalls ist das Fleisch vom Kabeljau die beste und wohlfeilste Quelle des Kreatins, die ich bis jetzt gefunden habe.

Es folgen hier, tabellarisch zusammengestellt, die Verhältnisse des erhaltenen Kreatins zu dem Fleisch in den vorliegenden Versuchen, so wie in denen von Prof. v. Liebig.

	Kreatin in 1000 Theilen		
	Liebig	Gregory	
Hühnerfleisch . . .	3,2	3,21	2,9
Ochsenherzenfleisch .	»	1,375	1,418
Kabeljaufleisch . .	»	0,935	»
Taubenfleisch . . .	»	0,825	»
Pferdefleisch . . .	0,72	»	»
Ochsenfleisch . . .	0,697	»	»
Rochenfleisch . . .	»	0,607	»

In diesen Versuchen wurden die Flüssigkeiten immer bei einer Temperatur von 54° bis 60° C. abgedampft.

Die vorliegenden Versuche zeigen, dafs man Kreatin am leichtesten und wohlfeilsten aus dem Fleisch von Kabeljau oder Roche darstellen kann; denn obwohl das Hühnerfleisch vier- bis fünfmal so viel enthält, so kostet das aus Kabeljau dargestellte Kreatin viermal weniger. Es ist also einem jeden leicht, insofern er an der Küste wohnt, sich diesen interessanten Kör-

per zu verschaffen, und dessen Metamorphosen, die wahrscheinlich noch nicht alle bekannt sind, zu studiren. Mit Hülfe einer guten Presse kann man leicht 30 Pfund Rochen- oder Kabeljaufleisch in einer Operation bearbeiten. Das Fleisch wird in 2 oder höchstens 3 Portionen gepreſst, und aus 30 Pfund Kabeljaufleisch (von Knochen, Knorpel, Haut etc. gereinigt) wird man 12 bis 13 Grm. des schönsten und reinsten Kreatins mit der gröſsten Leichtigkeit gewinnen.

Kreatinin. Die syrupartigen Mutterlaugen des Kreatins haben mir nichts oder nur höchst wenig von der Pettenkofer'schen Verbindung durch Zusatz von Chlorzink gegeben. Aber bei der Umkrystallisation des rohen Kreatins, nachdem durch Abdampfen der Auflösung bis auf ein kleines Volumen alles Kreatin herauskrystallisirt war, bekam ich jedesmal eine etwas gefärbte Mutterlauge, die mit Chlorzink einen krystallinischen Niederschlag von der Pettenkofer'schen Substanz lieferte. Die syrupartigen Flüssigkeiten, woraus sich das Kreatin absetzte, lieſs ich jedesmal lange stehen; vielleicht hat sich das meiste Kreatinin mit dem Kreatin dann abgesetzt. Jedenfalls hab' ich das fertig gebildete Kreatinin nur in kleiner Menge im Fleisch gefunden.

Inosinsäure. Die Mutterlauge des Kreatins aus dem Hühnerfleisch, nach dem Liebig'schen Verfahren behandelt, lieferte ohne Schwierigkeit eine beträchtliche Menge des inosinsauren Baryts. Aus 7 Pfund Fleisch erhielt ich etwas mehr wie 4 Grm. des reinen Salzes. Ich habe es aber vergebens in den andern von mir untersuchten Fleischarten gesucht. Diese Fleischarten sind Ochsenherzenfleisch, Taubenfleisch, Rochenfleisch und Kabeljaufleisch. Da Herr von Liebig auch in einigen Versuchen keine Spur von diesem Salz erhielt, so möchte man fast glauben, es wäre nur in gewissen Fleischarten enthalten, oder es hätte sich während des Abdampfens zersetzt.

Ich werde, sobald ich mir das Material verschaffen kann,

den Kreatingehalt von noch andern Fleischarten bestimmen; bis jetzt hab' ich nicht das Fleisch des Salmen, der Häringe, der Thorbutte, des Schellfisches, oder des so schmackhaften Wildprets, des Haselhuhns untersucht. Vielleicht wird man unter diesen oder andern eine Fleischart finden, die den bis jetzt untersuchten vorzuziehen sey.

Nachschrift.

Den 10. Juli 1847.

Ich war heute im Laboratorium, wo ich fand, dafs die Mutterlauge des Kreatins (welches in dem zweiten der in diesem Brief erwähnten Versuche erhalten worden war), die die Kreatinkrystalle, ehe sie zu einer Gallerte eingedampft wurde, abgesetzt hatte, eine ziemlich dicke Gallerte bildete. Durch Zufügung von kaltem Wasser wurde die Gallerte flüssig gemacht, und es fielen sogleich eine Menge Krystalle zu Boden, welche aus reinem Kreatin bestanden und 3,1 Grm. wogen. Die ganze Ausbeute in diesem Versuch, worin 30 Pfund Kabeljaufleisch verarbeitet wurden, beträgt also 23,1 Grm., was an 1,7 pro 1000 ausmacht.

Die Versuche, welche ich bis jetzt mit Seefischfleisch gemacht habe, haben folgende Resultate gegeben:

	Nr. I.	Nr. II.
Skate (Raia, Roche)	16 Pfd.	28 Pfd.
1000 Thle. Fleisch gaben Kreatin	0,607	0!
Cod (Gadus Morrhua Kabeljau)	Nr. I.	Nr. II.
	25 Pfd.	30 Pfd.
1000 Thle. Fleisch gaben Kreatin	0,935	1,7.

Die Fischarten, welche ich noch zu untersuchen gedenke, sind der Haddock (Schellfisch), der Häring und der Salmen.

In diesem letzten und grofsen Versuch wurden 30 Pfund Fleisch durch nicht mehr wie 40 Pfund Wasser ausgezogen. Das gehackte Fleisch liefs sich mit dem Wasser vortrefflich

mischen, und das Auspressen der letzten Antheile Wasser ging so gut, dafs eine zweite Behandlung mit Wasser durchaus überflüssig gewesen wäre. Das Abdampfen bei 50 — 55° wurde in kurzer Zeit fertig und die Krystallisation von Kreatin was so schön und rein, dafs man die Krystalle geradezu, ohne Umkrystallisation, zur Analyse hätte verwenden können. Man bekam endlich in dieser einzigen Operation 23,1 Grm. Kreatin, eine Menge, die vielleicht zu einer vollkommenen Untersuchung davon hinreichen dürfte. 1 Grm. von diesem Kreatin kostet, an Fleisch (die Arbeit ist eine Kleinigkeit), nur 21 Kreuzer; und zu einer anderen Jahreszeit würde der Kabeljau noch wohlfeiler seyn, als wie vor vierzehn Tagen.

Es ist möglich, dafs man aus Schellfisch oder aus Häringen das Kreatin noch wohlfeiler erhalten kann. Der Stickstoffgehalt des Schellfisches ist dem des Kabeljaus gleich, und der Fisch ist, wie ich glaube, wohlfeiler.

Ueber die fetten Säuren des Ricinusöls,

von *L. Saalmüller*.

Das als treffliches Arzneimittel so häufig verwendete fette Oel der Samen von Ricinus communis ist schon mehrmals der Gegenstand chemischer Forschungen gewesen, ohne dafs dieselben indessen von einem entscheidenden Resultat im Betreff der Zusammensetzung der fetten Säuren begleitet waren, die in dem Oel mit Glyceryloxyd verbunden sind. Hr. Prof. Will veranlafste mich defshalb, unter seiner Leitung diese Untersuchung, deren Resultate in dem Nachstehenden niedergelegt sind, vorzunehmen.

Die ausführlichste Untersuchung verdanken wir den Herren Bussy und Lecanu*); sie beschäftigten sich nicht blofs mit den Producten der Verseifung des Oels durch Alkalien, sondern auch mit denen seiner Zersetzung durch trockene Destillation.

Die genannten französischen Chemiker fanden, dafs das Ricinusöl eine Verbindung von mehreren fetten Säuren mit Glyceryloxyd ist. Sie nannten die eine dieser Säuren, die sich in sehr geringer Menge aus der alkoholischen Lösung des Gemisches beider bei längerem Stehen in perlmutterglänzenden Blättchen absetzt, *Margaritinsäure*, den anderen bei weitem die gröfsere Masse ausmachenden Theil des Verseifungsproducts, hielten sie seinen Bestandtheilen nach für identisch mit dem sauren Product, das sie durch trockene Destillation des Ricinusöls erhielten, und in welchem sie zwei eigenthümliche, von ihnen mit dem Namen *Ricin-* und *Elaiodinsäure* bezeichnete fette Säuren annahmen. Diese Annahme stützten B. und L. auf die Beobachtung, dafs das von der festen Margaritinsäure durch's Filter geschiedene Product erst bei einer Temperatur von — 6° zu einer festen Masse erstarrte, sich vollkommen in verdünnter Kalilauge löste, Lackmus röthete und mit Bittererde, Bleioxyd und anderen Metalloxyden in Alkohol lösliche Salze bildete, ein Verhalten, das sie auch bei dem sauren Product der Destillation des Oels wahrnahmen. In wie weit diese Voraussetzung von *drei* in dem Ricinusöl fertig gebildeten Fettsäuren gerechtfertigt war, wird sich aus der nachstehenden Untersuchung ergeben, die sich vorzugsweise mit dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Theil der Fettsäuren des Ricinusöls beschäftigt.

Erwärmt man Ricinusöl mit einem Ueberschufs von Kali- oder Natronlauge einige Zeit, so erhält man eine leicht und vollkommen in Wasser lösliche Seife, die aus ihrer Lösung durch Kochsalz vollkommen wieder abgeschieden wird und die

*) Journ. de pharm. Bd. XIII S. 57.

auch nach öfterem Aussalzen einen äufserst scharfen Geschmack behält.

Durch Zersetzung dieser Seife mittelst Salzsäure oder Weinsäure erhält man, wie schon B. und L. richtig beobachteten, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Gemenge von Fettsäuren, das eine schwach röthlichgelbe Farbe, keinen Geruch, aber einen sehr scharfen Geschmack besitzt. — Aus der wässerigen Salzlösung läfst sich durch Verdampfen derselben, Behandeln mit starkem Alkohol etc., Glyceryloxydhydrat mit allen seinen Eigenschaften darstellen; B. und L. erhielten so von 100 Theilen Oel 94 Theile Fettsäure und 8 Theile Glycerin; Rochleder*) zeigte, dafs das Ricinusöl durch Behandeln seiner Auflösung in absolutem Alkohol mit trocknem Salzsäuregas zerlegt werden könne in Glyceryloxydhydrat und in die fetten Säuren, die sich im Augenblick ihrer Abscheidung mit Aethyloxyd vereinigen.

Ueberläfst man das Gemenge der abgeschiedenen fetten Säuren einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so scheidet sich daraus eine sehr kleine Quantität einer festen Substanz ab; leichter und vollständiger geschieht diese Abscheidung, wenn man die Fettsäuren mit etwa dem dritten Theil ihres Volums Alkohol mischt und dieses Gemenge längere Zeit einer unter — 10 — 12° C. liegenderr Temperatur aussetzt. Wird diese feste Substanz abfiltrirt, zwischen Papier wiederholt gepreſst und umkrystallisirt, so erhält man, ganz wie es B. und L. angeben, perlmutterglänzende, sanft anzufühlende Blättchen, die einen ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt zeigen; B. und L. fanden denselben bei 130°; meine Beobachtungen ergaben Anfangs einen noch höheren Schmelzpunkt; als ich aber diese Säure sehr oft aus Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, umkrystallisirte, bemerkte ich bald, dafs der Schmelzpunkt mit jeder Krystallisation sank, bis er bei 74° C. constant blieb; von

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 260.

diesem Augenblick an verbrannte nun die Säure auf dem Platinblech, ohne den geringsten Rückstand zu lassen, was vorher nicht der Fall war und was ohne Zweifel auch mit der von B. und L. untersuchten Säure Statt fand, so dafs also der von diesen Chemikern beobachtete hohe Schmelzpunkt und Schwerlöslichkeit in Alkohol einem Rückhalte an Kali, das zur Verseifung diente, zugeschrieben werden mufs.

Durch die Analyse dieser Säure, welche B. und L. ihres Perlmutterglanzes wegen *Margaritinsäure* genannt haben, wurden von ihnen folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	70,50	70,50	70,50
Wasserstoff	10,81	11,00	10,00
Sauerstoff	18,69	18,50	18,60.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff ist, des oben erwähnten Alkaligehaltes wegen, offenbar zu niedrig ausgefallen, indessen sind auch meine mit dieser Säure angestellten analytischen Versuche nicht hinreichend, ihre Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen; sie deuten vielmehr darauf hin, als sey in verschiedenen Ricinusölsorten die Natur der festen fetten Säure eine verschiedene; bei allen Sorten ist die Ausbeute sehr unbedeutend, bei einigen erhielt ich nur 2 — 3 Grm. der unreinen Säure aus dem Pfunde Oel, bei anderen wieder so wenig, dafs sie kaum umkrystallisirt werden konnte.

Ich gebe hier die Resultate meiner Versuche, ohne dafs ich damit eine bestimmte Ansicht über die Eigenthümlichkeit der sogenannten Margaritinsäure verknüpfen will, da es mir nicht gelang, Silberoxyd- und Barytsalze von constantem Gehalt an Basis darzustellen und da die verhältnifsmäfsig geringe Quantität der mir zu Gebote stehenden Säure ein ausführlicheres Studium für jetzt unmöglich machte.

Die sehr oft aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte, wie schon oben erwähnt, einen Schmelzpunkt von 74° C., ihr Er-

starrungspunkt schwankte zwischen 68 und 70°, und ebenso zeigten sich Schwankungen im Schmelzpunkte, wenn sie öfters im Uhrglase im Wasserbade umgeschmolzen wurde, nie aber sank er tiefer als 70°.

Diesem Verhalten zufolge wäre die sogenannte Margaritinsäure nichts anderes als Talgsäure, wofür auch die nachstehende Analyse einer Säure spricht, die in nur äufserst geringer Menge aus einer Ricinusölsorte gewonnen war und die, aus einer hiesigen Officin bezogen, alle Kennzeichen eines reinen und unverfälschten Oeles besafs.

0,286 Grm. der Säure lieferten 0,806 Grm. Kohlensäure und 0,2198 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	Margaritins.	Talgsäure $C_{68}\ H_{68}\ O_7$
Kohlenstoff	76,85	76,69
Wasserstoff	12,74	12,76
Sauerstoff	10,41	10,55.

Eine Margaritinsäure von einer anderen Bereitung zeigte dagegen, bei demselben Schmelzpunkt wie die obige, einen geringeren Kohlenstoffgehalt, wodurch sie sich in der Zusammensetzung, aber nicht in dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure nähert. Sie verflüchtigte sich auf dem Platinblech.

I. 0,2430 Grm. gaben 0,666 Grm. Kohlensäure und 0,282 Grm. Wasser.

II. 0,2727 Grm. gaben 0,7465 Grm. Kohlensäure und 0,310 Grm. Wasser.

III. 0,3138 Grm. gaben 0,8585 Grm. Kohlensäure und 0,352 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Palmitinsäure $C_{32}\ H_{32}\ O_4$
Kohlenstoff	74,74	74,64	74,61	75,00
Wasserstoff	12,88	12,62	12,46	12,50
Sauerstoff	12,38	12,74	12,93	12,50.

Aber der Schmelzpunkt der Palmitinsäure liegt bei 60 bis 62°. Versuche durch die Analyse des Silbersalzes, das Atomgewicht der Säure festzustellen, gaben, sofern das Salz durch Reduction des Silberoxyds sich schwärzte, Zahlen, die kein Vertrauen verdienen und deren Mittheilung ich defshalb unterlasse.

Der von der Margaritinsäure abgepreſste Theil der Fettsäuren erstarrt nach Verjagung des Alkohols bei längerem Stehen in niedriger Temperatur vollständig. Er läſst sich in keiner Weise in zwei oder mehrere Säuren von verschiedenem Schmelzpunkte, verschiedener Flüchtigkeit oder Löslichkeit in Alkohol etc. trennen.

Bringt man ihn mit einem Ueberschuſs von Bleioxyd in Berührung, so verbindet er sich damit unter Erwärmung und die entstehende weiſse, pflasterähnliche Masse ist fast vollständig in Aether löslich. Zersetzt man diese ätherische Lösung des Bleisalzes mit Salzsäure und mischt Wasser zu, so erhält man nach dem Verjagen des Aethers im Wasserbade eine bräunlichgelbe flüssige Fettsäure, welche man am einfachsten nach dem von Gottlieb *) für die Gewinnung der reinen Oelsäure angegebenen Verfahren von beigemengten färbenden Materien u. s. w. reinigt. Man verseift sie nämlich mit einem Ueberschuſs von Ammoniak, fällt mit Chlorbarium und trocknet das niedergefallene blendendweiſse Barytsalz nach dem Auswaschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf einer Gypsplatte. Das trockne Barytsalz wird nun in sehr gelinder Wärme in starkem Alkohol mit der Vorsicht gelöst, daſs es nicht zu einer zähen, dunkelgefärbten Masse schmilzt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich bald in kleinen körnigen Krystallen ab, die man noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält in dieser Weise die Barytverbindung von stets gleichbleibender Zusammensetzung, man mag die ganze Menge

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 37.

der flüssigen Säure zu seiner Bereitung verwenden, oder den beim Erkalten zuerst erstarrenden, oder auch den anfangs dabei flüssigbleibenden Theil derselben. Auch besitzt die aus diesen Barytsalzen abgeschiedene reine Säure stets gleiche Eigenschaften. Wie schon oben erwähnt, hielten Bussy und Lecanu diese Säure für ein Gemenge von Ricinsäure und Elaiodinsäure; beide Säuren sind noch zu wenig untersucht, als dafs man die durch Verseifung erhaltene flüssige Fettsäure mit einer derselben schon jetzt für identisch erklären könnte; ich will defshalb für die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure des Ricinusöls den Namen Ricinölsäure beibehalten.

Man erhält dieselbe am leichtesten rein durch Zersetzung des auf obige Weise gewonnenen Barytsalzes mit Salzsäure und Auswaschen der abgeschiedenen flüssigen Säure mit salzsäurehaltigem Wasser, so lange dasselbe noch Spuren von Baryt aufnimmt, da die letzten Antheile des Baryts von der Ricinölsäure mit grofser Hartnäckigkeit zurückgehalten werden. Man mufs die Anwendung von Weingeist bei dieser Zersetzung des Salzes vermeiden, da die Säure alsdann kaum weingeistfrei erhalten werden kann, auch wenn man tagelang einen Strom von trockenem kohlensaurem Gas hindurchleitet, bei gleichzeitiger Erwärmung im Wasserbade.

Die so erhaltene reine Ricinölsäure ist eine bei gewöhnlicher Temperatur syrupdicke, hellweingelbe, in dünnen Schichten farblose Flüssigkeit, die sehr stark und anhaltend unangenehm, scharf kratzend schmeckt, jedoch vollkommen geruchlos ist. Ihr specifisches Gewicht ist = 0,9400 bei 15° C. Bei einer Temperatur von — 6—10° C. erstarrt sie noch vollständig zu einer aus kugeligen Aggregaten bestehenden Masse, deren Bildung meistens im Innern der Säure, nicht an den Berührungspunkten mit den Wänden des Gefäfses ihren Anfang nimmt. Sie läfst sich in jedem Verhältnifs mit Alkohol und Aether mischen, ihre weingeistige Lösung reagirt entschieden sauer und zersetzt koh-

lensäure Alkalien unter Aufbrausen. Sie nimmt bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft keinen Sauerstoff auf; mehrere direct angestellte Versuche, wo ich reine frisch bereitete Ricinölsäure in einer graduirten Glasröhre über Quecksilber mit Sauerstoffgas in Berührung brachte, zeigten auch nach längerer Zeit weder eine Volumverminderung des Gases, noch Bildung von Kohlensäure.

Die Ricinölsäure läfst sich nicht ohne Zersetzung der Destillation unterwerfen; die zuerst übergehenden Producte sind dünnflüssig, die später kommenden sehr dickflüssig, von unangenehmem Geruch; Fettsäure läfst sich darin so wenig nachweisen, als in den Producten der trockenen Destillation des Oels selbst, was auch schon Bussy und Lecanu bemerkt haben.

Die Ricinölsäure verbindet sich mit Bleioxyd unter Abscheidung ihres Hydratwassers. Die zu den nachstehenden Analysen verwendete Säure war durch längeres Stehen im luftleeren Raume über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet worden, so dafs eine Portion derselben in einer trocknen Proberöhre mäfsig erhitzt, keinen Wasseranflug mehr gab. Die Analysen selbst wurden mittelst Kupferoxyd ausgeführt, indem zuletzt noch ein Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet wurde. Ohne Sauerstoffgas gelang die Verbrennung der reinen Ricinölsäure nie vollkommen, sofern meist 1 — 1½ pC. Kohle zu wenig erhalten wurde.

I. 0,390 Grm. lieferten 1,0555 Grm. Kohlensäure und 0,4145 Grm. Wasser.

II. 0,6315 Grm. lieferten 1,694 Grm. Kohlensäure und 0,659 Grm. Wasser.

III. 0,5675 Grm. lieferten 1,5285 Grm. Kohlensäure und 0,588 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,06	73,16	73,45
Wasserstoff	11,68	11,59	11,51
Sauerstoff	15,26	15,25	15,04
	100,00	100,00	100,00.

Es lieferten ferner :

I. 1,5835 Ricinölsäure mit Bleioxyd erhitzt 0,058 Wasser.

II. 1,8400 verloren in derselben Weise 0,0535 Wasser.

Für 100 Thle. Säure geben diese Bestimmungen 3,6 und 2,9, im Mittel also 3,25 Wasser.

Mit Zugrundelegung dieser Bestimmungen des Hydratwassers der Säure, so wie der unten folgenden Atomgewichtsbestimmungen der Säure in den verschiedenen ricinölsauren Salze erhält man als Ausdruck der Zusammensetzung dor Ricinölsäure im hydrat- und wasserfreien Zustande folgende Formel:

a. *Ricinölsäurehydrat*

			in 100 Theilen
38	At.	Kohlenstoff 228	73,08
36	„	Wasserstoff 36	11,54
6	„	Sauerstoff 48	15,38
		312	100,00

$C_{38} H_{35} O_5 + HO$.

100 Theile des Säurehydrats sollten hiernach beim Erwärmen mit Bleioxyd 2,90 Thle. Wasser abgeben.

b. *wasserfreie Ricinölsäure*

			in 100 Theilen
38	At.	Kohlenstoff 228	75,25
35	„	Wasserstoff 35	11,55
5	„	Sauerstoff 40	13,20
		303	100,00.

Die Salze der Ricinölsäure mit den alkalischen Erden und den schweren Metalloxyden sind fast sämmtlich krystallisirbar; sie sind alle in Weingeist, einige auch in Aether löslich. Sie verändern sich nicht beim Aufbewahren und nehmen keinen Sauerstoff aus der Luft auf, sowenig wie die reine Ricinölsäure.

Ich habe die folgenden Salze der Ricinölsäure untersucht.

1. *Ricinölsaurer Baryt.*

$C_{38}\ H_{33}\ O_5 + BaO.$

Man erhält ihn, indem man die Säure, so wie sie aus der Zersetzung des in Aether gelösten ricinölsauren Bleioxyds mittelst Salzsäure hervorgeht, mit Ammoniak in grofsem Ueberschufs verseift und die sehr verdünnte Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von Chlorbarium versetzt. Das Salz fällt in käsiger Form nieder; es wird mit Wasser gewaschen und nach gelindem Trocknen in Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirt es in weifsen, sehr zart anzufühlenden Blättchen heraus, die man über Schwefelsäure im luftleeren Raum vollkommen trocknet. Meistens bleibt bei dem Auflösen in Alkohol ein Theil des Salzes als zähe, gelbe Masse ungelöst zurück, ein Verhalten was sich bei den meisten ricinölsauren Salzen wiederfindet.

Die Analyse des ricinölsauren Baryts führte zu den nachstehenden Zahlen. Die Verbrennung wurde mit Zusatz von phosphorsaurem Kupferoxyd vorgenommen, wie diefs Lerch *) zuerst in Vorschlag gebracht. Der Barytgehalt wurde durch Verdampfen mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure und Glühen als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

I. 0,279 Grm. lieferten 0,086 Grm. schwefelsauren Baryt.
0,5445 Grm. gaben 1,1967 Grm. Kohlensäure und 0,4570 Grm. Wasser.

---

*) Diese Annal. Bd. XLIX. S. 216.

II. 0,2165 Grm. hinterliefsen 0,0671 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,6470 Grm. gaben 1,4159 Grm. Kohlensäure und 0,5432 Grm. Wasser.

III. 0,8100 Grm. hinterliefsen 0,2500 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3830 Grm. Wasser gaben 0,8370 Grm. Kohlensäure und 0,3400 Grm. Wasser.

0,5447 Grm. gaben 1,2005 Grm. Kohlensäure und 0,454 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	59,93	59,67	59,60	60,03
Wasserstoff	9,32	9,33	9,60	9,26
Sauerstoff	10,52	10,67	10,55	10,60
Baryt	20,23	20,33	20,25	„
	100,00	100,00	100,00	

und führt zu folgender Zusammensetzung des ricinölsauren Baryts :

				in 100 Theilen
38	Aeq.	Kohlenstoff	228	60,06
35	„	Wasserstoff	35	9,24
5	„	Sauerstoff	40	10,47
1	„	Baryt	76,6	20,23
1	„	Barytsalz	379,6	100,00.

Die vorstehenden, durch die Analyse des ricinölsauren Baryts von verschiedenen Bereitungen gewonnenen Zahlen lassen keinen Zweifel über das Atomgewicht und die wahre Formel der fetten Säure selbst. Sie bestätigen die Erfahrungen Gottlieb's, dafs die Barytsalze solcher Säuren am geeignetsten für die quantitative Untersuchung sind.

2. *Ricinölsaurer Strontian.*

$C_{38}\ H_{35}\ O_5 + SrO.$

Man erhält dieses Salz wie den ricinölsauren Baryt durch Fällung von ricinölsaurem Ammoniak mit Chlorstrontium in verdünnter Auflösung. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen kleinen Körnern.

0,4975 Grm. lieferten 0,129 schwefelsauren Strontian.

Diefs entspricht :

		in 100 Theilen	
		berechnet	gefunden
1 Aeq. Ricinölsäure	303	85,36	85,39
1 » Strontian	52	14,64	14,61
	355	100,00	100,00.

$C_{38}\ H_{35}\ O_5 + SrO.$

3. *Ricinölsaurer Kalk.*

$C_{38}\ H_{35}\ O_5, CaO + HO.$

Dieses, durch Fällung von ricinölsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium dargestellte Salz bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, schuppige, blendend weifse Krystalle, die beim Schmelzen noch Wasser verlieren, selbst wenn sie sehr lange im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet waren. Sie schmolzen bei 80° C. zu einer durchsichtigen hellgelben Masse, die nach dem Erkalten spröde und leicht zerreiblich ist.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,3425 Grm. lieferten 0,0705 Grm. schwefelsauren Kalk. 0,4652 Grm. gaben 1,1315 Grm. Kohlensäure und 0,4410 Grm. Wasser.

II. 0,6410 Grm. lieferten 0,1315 Grm. schwefelsauren Kalk. 0,5625 Grm. gaben 1,3700 Grm. Kohlensäure und 0,540 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

				berechnet	gefunden I.	gefunden II.
38	At.	Kohlenstoff	228	67,06	66,33	66,42
36	«	Wasserstoff	36	10,59	10,53	10,66
6	»	Sauerstoff	48	14,11	14,67	14,48
1	»	Kalk	28	8,24	8,47	8,44
			340	100,00	100,00	100,00.

Das Kalksalz hält demnach, auch wenn es bei 100° getrocknet ist, ein Atom Wasser zurück.

4. *Ricinölsaure Bittererde.*

$C_{38} H_{35} O_5 + MgO.$

Dieses krystallisirt aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in ganz feinen Nadeln, die man von der dickflüssigen Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und nochmals umkrystallisirt. Es ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

1,0985 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0622 Grm. Bittererde.

Diefs entspricht :

				berechnet	gefunden
1	At.	Ricinölsäure	303	»	»
1	»	Bittererde	20	6,19	5,69
			323.		

5. *Ricinölsaures Zinkoxyd.*

$C_{38} H_{35} O_5, ZnO.$

Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen weifsen Körnchen.

0,3585 Grm. lieferten 0,0425 Grm. Zinkoxyd.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1 At.	Ricinölsäure	303	»	»
1 »	Zinkoxyd	40,2	11,69	11,85
		343,2.		

6. *Ricinölsaures Bleioxyd.*

$C_{38}\ H_{35}\ O_5 + PbO$.

Digerirt man reine Ricinölsäure in gelinder Wärme mit einem Ueberschufs von feingeriebenem Bleioxyd, so entsteht nach kurzer Zeit eine feste, leicht in Aether lösliche Masse. Läfst man diese ätherische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man eine durchscheinende, krystallinische Masse, die bei 100° zu einer hellbräunlichen, zähen Flüssigkeit schmilzt; nach dem Erkalten ist sie leicht zerreiblich. Verschiedene Bereitungen des Bleisalzes nach diesem Verfahren mit Ricinölsäure von gleichfalls verschiedenen Bereitungen gaben bei der Analyse die unten angeführten, mit der Zusammensetzung der Säure sehr gut übereinstimmenden Zahlen.

Versucht man, das Bleisalz durch Fällung von überschüssiges Ammoniak enthaltendem ricinölsaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd darzustellen, so erhält man käsige Niederschläge von niemals gleichbleibendem Bleioxydgehalt.

Die Analyse der aus Aether krystallisirten und theils über Schwefelsäure sorgfältig getrockneten, theils bei 100° geschmolzenen Bleiverbindungen führte zu den nachstehenden Zahlen:

I. 0,5994 Grm. gaben 0,2205 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,415 Grm. desselben Salzes gaben 0,8285 Grm. Kohlensäure und 0,323 Grm. Wasser.

II. 0,818 Grm. gaben 0,2980 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,395 Grm. gaben 0,793 Grm. Kohlensäure und 0,3105 Grm. Wasser.

III. 0,8206 Grm. gaben 0,3058 Grm. schwefelsaures Bleioxyd,

0,7245 Grm. gaben 1,444 Grm. Kohlensäure und 0,551 Grm. Wasser.

IV. 0,440 Grm. gaben 0,8834 Grm. Kohlensäure und 0,342 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	54,45	54,75	54,35	54,75
Wasserstoff	8,65	8,73	8,45	8,63
Sauerstoff	9,82	9,89	9,76	9,54
Bleioxyd	27,08	26,83	27,44	»
	100,00	100,00	100,00	

und führt zu der Formel :

38	At.	Kohlenstoff	228	54,94
35	»	Wasserstoff	35	8,43
5	»	Sauerstoff	40	9,55
1	»	Bleioxyd	112	27,08
			415	100,00.

7. *Ricinölsaures Silberoxyd.*

Die Darstellung eines Silbersalzes der Ricinölsäure von constanter Zusammensetzung gelingt nicht leicht. Versucht man den käsigen Niederschlag, der in ricinölsaurem Ammoniak auf Zusatz von neutralem salpetersaurem Silberoxyd entsteht, in Alkohol oder Aether zu lösen, so löst sich nur ein sehr kleiner Theil davon, der gröfsere Antheil wird, offenbar durch Reduction von Silberoxyd, schwarz und bleibt ungelöst. Eine Fällung des Salzes, aus viel freies Ammoniak enthaltendem ricinölsaurem Ammoniak mit verdünntem salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, gab folgende Zahlen; das Salz war über Schwefelsäure getrocknet :

I. 0,626 Grm. hinterliefsen 0,147 Grm. Silber.

0,416 Grm. gaben 0,824 Grm. Kohlensäure und 0,3155 Grm. Wasser.

II. 0,6155 Grm. hinterliefsen 0,145 Grm. Silber.

0,6045 Grm. gaben 1,192 Grm. Kohlensäure und 0,453 Grm. Wasser.

III. 0,4625 Grm. gaben 0,921 Grm. Kohlensäure und 0,3615 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

				berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
38	At.	Kohlenstoff	228	54,41	54,01	53,76	54,31
35	„	Wasserstoff	35	8,37	8,42	8,32	8,68
5	„	Sauerstoff	40	9,54	27,49	27,49	„
1	„	Silberoxyd	116	27,68			
			419	100,00.			

8. *Ricinölsaures Aethyloxyd.*

$C_{38}\ H_{35}\ O_5 + C_4\ H_5\ O.$

Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine Auflösung von Ricinölsäure in absoluten Alkohol, Vermischen mit Wasser und wiederholtem Waschen des abgeschiedenen Aethers zuerst mit etwas kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser.

Es ist eine weingelbe, ölartige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirbar ist.

0,3295 Grm. gaben 0,8925 Grm. Kohlensäure und 0,349 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

				berechnet	gefunden
42	At.	Kohlenstoff	252	74,12	73,87
40	„	Wasserstoff	40	11,76	11,76
6	„	Sauerstoff	48	14,12	14,37
			340	100,00	100,00.

$C_{42}\ H_{40}\ O_6 = C_{38}\ H_{35}\ O_5 + C_4\ H_5\ O.$

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, den Hauptbestandtheil des Ricinusöls ausmachende fette Säure ist demnach wesentlich verschieden von der Oelsäure der übrigen vegetabilischen und thierischen Fette.

Sie enthält in ihrem Aequivalent 2 Atom von jedem Element mehr, als die Oelsäure des Olivenöls und des Gänsefetts.

Oelsäure $C_{36}\ H_{33}\ O_3 + HO$ (Gottlieb)

Ricinölsäure $C_{38}\ H_{35}\ O_5 + HO$.

Die reine Oelsäure obiger Fette wie der Butter, liefert nach Gottlieb, aufser Kohlenwasserstoffen und Fettsäure bei der trocknen Destillation auch noch Caprin- und Caprylsäure und etwas Essigsäure; die Menge der auftretenden Fettsäure vermindert sich ferner in dem Mafse, als die dem Versuch unterworfene Oelsäure Gelegenheit hatte, Sauerstoff aufzunehmen. Unter den Destillationsproducten der Ricinölsäure oder des Ricinusöls konnten B. und L. schon bei ihren ersten Versuchen keine Fettsäure nachweisen; dagegen fand Bussy *) in neuerer Zeit, dafs aufser den schon oben erwähnten, jedoch noch nicht näher characterisirten fetten Säuren (Ricinus- und Elaiodinsäure) auch noch Oenanthol und Oenanthylsäure erzeugt werden, die bei der Destillation der Oelsäure noch nicht beobachtet worden sind, die aber als Zersetzungsproducte beider Oelsäuren durch Salpetersäure auftreten.

Auch ich bemühte mich vergeblich, unter den Producten der Destillation der Ricinölsäure Fettsäure aufzufinden. Die Eigenschaft der reinen Ricinölsäure, an der Luft keinen Sauerstoff aufzunehmen, scheint in einer gewissen Beziehung zu der Thatsache zu stehen, dafs gewöhnliche Oelsäure um so weniger Fettsäure liefert, je mehr sie mit Sauerstoff gesättigt ist.

---

*) Journ. de pharm. T. VIII p. 321 und diese Annal. Bd. LX S. 246.

Verhalten des Ricinusöls und der Ricinölsäure zu schwefliger Säure.

Boudet*) erwähnt in seiner Arbeit über das Festwerden fetter Oele durch Einwirkung von salpetriger Säure, dafs schweflige Säure dieselbe erstarrende Wirkung bei diesen Oelen wie auch bei Ricinusöl zeige.

Ich habe auch in dieser Richtung einige Versuche angestellt, es ist mir aber nicht gelungen, weder das Ricinusöl, noch die rohe oder gereinigte Ricinölsäure durch schwefligsaures Gas zum Erstarren zu bringen.

Bringt man Ricinusöl in eine mit Quecksilber gesperrte und mit reinem schwefligsaurem Gase gefüllte Röhre, so verschwindet, anfangs rascher, dann etwas langsamer, etwa das zehn- bis zwölffache Volum des Gases; es wird von dem Oel absorbirt, ohne dafs dieses dadurch eine chemische Veränderung erfährt; in meinen Versuchen war das Oel auch nach drei- und viertägiger Berührung mit einem Ueberschufs des sauren Gases nicht fest geworden; durch Waschen mit Wasser wird dem Oel die absorbirte Säure wieder vollständig entzogen, denn das in dieser Weise sorgfältig gewaschene Oel zeigte, nach der Oxydation mittelst Salpetersäure, nicht den mindesten Gehalt an Schwefelsäure.

Vermischt man Ricinusöl oder Ricinsäure in einem verkorkten Kolben mit einer concentrirten Auflösung von schwefligsaurem Natron, der etwas Salzsäure zugesetzt wird, so nimmt das Oel oder die fette Säure bei öfterem Schütteln wohl eine etwas hellere Farbe an, aber auch nach mehreren Tagen und Wochen wurden sie nicht fest. Ich habe mit der so behan-

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. L p. 391 und Berzelius, Jahresbericht XIII S. 284.

delten Ricinölsäure ein Barytsalz nach der oben angegebenen Weise bereitet und dasselbe der Analyse unterworfen, um zu sehen, ob die Säure in Berührung mit dem schwefligsauren Gase eine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten habe.

0,2865 Grm. des Barytsalzes gaben 0,0895 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3545 Grm. lieferten 0,7730 Grm. Kohlensäure und 0,301 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet $C_{36}H_{33}O_6 + BaO$.
Kohlenstoff	59,58	60,06
Wasserstoff	9,43	9,24
Sauerstoff	10,67	10,47
Baryt	20,42	20,23.

Es war also keine Aenderung in der Zusammensetzung der Ricinölsäure eingetreten, aber auch keine in der Form und äufseren Beschaffenheit.

Notiz über oxalsaures Wifsmuthoxydkali;

von Dr. *Ad. Schwarzenberg.*

Ich habe oxalsaures Wifsmuthoxydkali dargestellt, indem ich Wifsmuthoxyd mit saurem oxalsauren Kali kochte. Das gelbe Wifsmuthoxyd verwandelte sich allmälig in ein weifses krystallinisches Pulver, das aber nur Spuren von Kali enthielt. Es war neutrales, oxalsaures Wifsmuthoxyd mit Krystallwasser.

Das Salz wurde bei 100° getrocknet; die Analyse geschah mittelst chromsauren Bleis.

I. 2,1536 Grm. gaben 0,7051 Grm. Kohlensäure und 0,1954 Grm. Wasser.

II. 1,2298 Grm. gaben 0,4197 Grm. Kohlensäure und 0,1123 Grm. Wasser.

III. 1,0155 Grm. gaben geglüht, 0,6299 Grm. Wismuthoxyd. (KO Spuren).

Im Ganzen wurde also gefunden :

	I.	II.
C	8,93	9,31
H	1,01	1,01
O	28,03	27,65
BiO^3	62,03	62,03
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel :

$$3\ C^2\ O^3,\ BiO^3 + 4\ aq.,$$

welche in 100 Theilen besteht aus :

6 C	9,45
4 H	1,05
13 O	27,31
BiO^3	62,19
	100,00.

Zucker im Hühnereiweifs;

von Dr. *Budge.*

Wird aus verdünntem Hühnereiweifs durch Alkohol das Eiweifs herausgeschlagen und die filtrirte Flüssigkeit nach der

Trommer'schen Methode mit einigen Tropfen liq. Kali caustici und einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt und erhitzt, so wird die Flüssigkeit, welche vor dem Erhitzen blau war, braungelb, lehmfarben und es setzt sich nach einiger Zeit ein braungelber Bodensatz. In der Flüssigkeit ist mithin Zucker enthalten *).

Zu diesem Versuche, welchen unter meiner Leitung Hr. Studiosus Pistor im vorigen Sommer anstellte, wurde ich durch eine Bemerkung veranlafst, welche F. L. Winkler **) machte, dafs nämlich das Eiweifs *bebrüteter* Hühnereier Milchzucker enthalte. — Die Brütung bringt aber die Zuckererzeugung nicht hervor.

---

*) Die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul beweist die Gegenwart einer Substanz, welche den Sauerstoff aufnimmt, sie ist aber nicht entscheidend für die Anwesenheit des Milchzuckers im unbebrüteten Ei. Der einzig zulässige Beweis ist die Darstellung desselben, die keine Schwierigkeiten darzubieten scheint; mit einem hundert Eiern kann wohl so viel gewonnen werden, als nöthig ist, um das Resultat durch die Analyse unangreifbar zu machen.

D. R.

**) Buchner's Repert. 1846 Bd. XLII S. 46.

Ausgegeben den 27. November 1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIV. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahre 1847 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Ausflufsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten durch enge Röhren.

In einer früheren Arbeit hat Poiseuille *) die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers und des Weingeistes aus engen Röhren untersucht, insbesondere, um den Einflufs kennen zu lernen, welchen der Druck, die Länge und der Durchmesser der Röhre auf die Menge des ausfliefsenden Wassers äufsern. Er fand, dafs die Zeiten, in welchen eine und dieselbe Flüssigkeit unter gleichem Druck und bei derselben Temperatur durch Röhren von gleichem Durchmesser, aber verschiedener Länge ausfliefst, *den Längen dieser Röhren proportional* ist; doch gilt dieses Gesetz nur dann, wenn die Länge der Röhren nicht unter eine gewisse Grenze, welche mit ihrem Durchmesser ab- und zunimmt, herabgeht.

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tome VII, page 50.

Für Röhren, auf welche das eben angeführte Gesetz anwendbar ist, steht die Ausflufsgeschwindigkeit *in directem Verhältnifs zu dem Druck;* bei kürzeren Röhren dagegen, wächst diese Geschwindigkeit in stärkerem Verhältniss als der Druck.

Endlich verhalten sich, wenn alle übrigen Umstände dieselben sind, die Ausflufsmengen *wie die vierten Potenzen der Röhrendurchmesser.*

Bezeichnet man den Druck durch die Höhe einer Quecksilbersäule H, den Durchmesser der Röhre durch D, ihre Länge mit L, die Ausflufsmenge mit Q, so ist

$$Q = k \frac{H D^4}{L}$$

wo k ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Coefficient ist; für Wasser z. B. und die Temperatur von 10° findet man $Q = 2495{,}22 \frac{H.D^4}{L}$ oder wenn man den Druck durch eine Wassersäule H′ vorstellen will $Q = 183{,}783 \frac{H'.D^4}{L}$. Die Ausflufsgeschwindigkeit V ergibt sich hiernach $= \frac{4K}{\pi} . \frac{H'D^2}{L}$; für Wasser also: $V = \frac{735{,}132}{\pi} . \frac{H'D^2}{L}$.

Der Werth von k wächst rasch mit der Temperatur und nach den Versuchen von Poiseuille, ist für Wasser von der Temperatur t die Ausflufsmenge

$$Q = 1836{,}724 (1 + 0{,}0336793\ t + 0{,}0002209936\ t^2) \frac{H D^4}{L}.$$

Die Versuche mit Alkohol und Mischungen aus Alkohol und Wasser haben das merkwürdige Resultat ergeben, dass Alkohol langsamer ausfliefst als Wasser, ferner, dafs absoluter Alkohol von dem spec. Gew. 0,8001 und eine Mischung von einem Theil Alkohol mit 17½ Gewichtstheilen Wasser von dem spec. Gew. 0,9893 beinahe gleich schnell ausfliefsen, während eine Mischung von fast gleichen Gewichtsmengen beider Flüssigkeiten von der Dichte 0,93 mehr als die doppelte Zeit zum Ausfliefsen braucht.

Diese Mischung, welche am langsamsten fliefst, ist dieselbe, welche nach Rudberg die stärkste Verdünnung zeigt.

Nachdem Poiseuille nachgewiesen hatte, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten durch Zumischung von Körpern, welche sich darin lösen, auf gleiche Weise verändert wird, mag der Ausflufs durch starre Röhren von Glas oder Metall, oder durch Röhren aus organischen Substanzen, wie z. B. die Capillargefäfse der Thiere, Statt finden, so unternahm er im Interesse der Physiologie eine ausführliche Untersuchung *) über die Beschleunigung oder Verzögerung, welche der Ausflufs des Wassers durch Glasröhren erleidet, wenn demselben Salze, Säuren, Basen u. s. f. zugemischt werden.

Die Untersuchung unterscheidet sich von einer ähnlichen, welche Girard im Jahre 1817 anstellte, vorzüglich dadurch, dafs Poiseuille dem Wasser die fremdartigen Substanzen nur in sehr geringen Quantitäten, nicht wie Girard im Verhältnifs von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oder gar $\frac{1}{2}$ zusetzte. Die Ausflufszeiten aller angewendeten Mischungen sind stets mit denjenigen einer gleichen Menge Wasser von gleicher Temperatur verglichen, so dafs eine Substanz dann *beschleunigend* oder *verzögernd* genannt wird, wenn sie, dem Wasser in verschiedenen Verhältnissen zugemischt, die Ausflufszeit verkürzt oder verlängert. Da die Wirkung der in der folgenden Tabelle enthaltenen Salze mehr durch die Säuren als die Basen bedingt zu sein scheint, so sind diejenigen Salze zunächst zusammengestellt, welche ein und dieselbe Säure mit verschiedenen Basen bildet.

*) Ann. de Chim. et de Phys. Vol. XXI, page 76.

Versuche mit der Röhre B.

Länge der Röhre = 64 Millim.; Durchmesser = 0,24946 mm.

Druck = 1000 Millim.; Temperatur = 11°,6 C.

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflufszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
Jodkalium	0,1	568,3	567,6
»	0,2	»	566,7
»	0,4	»	565,6
»	0,8	»	563,5
»	2,0	»	557,6
»	10,0	»	530,4
»	20,0	»	505,7
»	50,0	»	474,9
Jodnatrium	0,4	569,5	569,6
»	2,0	»	569,8
»	10,0	»	570,0
»	20,0	»	577,1
Jod	gesättigt	568,3	568,7
Jodeisen	2	»	568,2
»	10	»	568,5
Bromkalium	0,4	568,3	565,8
»	2,0	»	560,0
»	10,0	»	537,6
	Temperatur = 11°,2 C.		
Salpeter	0,1	575,8	574,5
»	0,2	»	573,5
»	0,4	»	571,4
»	1,0	»	564,5
»	10,0	»	541,2
»	20,0	»	533,3
Salpeters. Ammoniak	1,0	»	569,4
» »	10,0	»	531,1
» Natron	1,0	»	575,9
» »	10,0	»	592,4
» Blei	1,0	»	577,8
» »	4,0	»	582,9
» Strontian	1,0	»	578,8
» »	4,0	»	586,7
» Kalk	1,0	»	581,2
» »	10,0	»	623,6
» Magnesia	1,0	»	583,2
» »	10,0	»	641,7

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflufszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
Röhre C. Länge = 37 mm. Durchm. = 0mm,19495. Druck = 1370mm,8. Temper. = 14°,2 C.			
Salpetersaures Silberoxyd	1,0	741,5	740,9
„ „	10,0	„	741,0
Röhre B. Druck = 1000 mm. Temper. = 11°,9 C.			
Chlorkalium	1,0	565,0	560,8
„	10,0	„	544,8
Salmiak	1,0	„	560,9
„	2,0	„	556,5
„	10,0	„	535,8
Chlornatrium	1,0	„	569,4
„	10,0	„	640,3
Chlorcalcium	1,0	„	571,2
„	10,0	„	620,7
Chlormagnesium	1,0	„	574,9
„	10,0	„	646,8
Röhre B. Druck = 865mm,1; Temp. = 14°,5 C.			
Quecksilberchlorid	gesättigt	608,5	607,8
Gesättigte Lösung	10	„	608,1
„ „	20	„	607,9
Röhre B. Druck = 1000 mm. Temperatur = 11°,2 C.			
Salzsaures Morphin	1,25	575,8	589,8
„ Strychnin	1,4	„	590,0
Cyankalium	1,0	554,0	551,6
„	4,0	„	548,8
Cyanquecksilber	1,0	„	558,4
„	4,0	„	564,3
	Zu Serum.	Serum	
Cyankalium	1,0	1014,5	998,7
Cyanquecksilber	1,0	„	1025,3
Temperatur = 11°,2 C.			
Schwefelsaures Kali	1,0	575,8	578,9
„ „	40,	„	592,1
„ Ammoniak	1,0	„	582,0
„ „	4,0	„	598,9
„ Natron	1,0	„	590,3
„ „	4,0	„	606,1
„ Magnesia	1,0	„	590,5
„ „	4,0	„	630,1
„ Zinkoxyd	2,0	„	595,6
„ Eisenoxyd	2,0	„	609,5
„ Morphin	1,25	„	590,3

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflusszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
	Temperatur = 12°,7.		
Alaun	1,0	575,8	592,4
„	4,0	„	632,4
Phosphorsaures Kali	1,0	„	583,4
„ „	4,0	„	602,7
„ Natron	1,0	„	588,6
„ „	4,0	„	622,8
„ Ammoniak	1,0	„	590,2
„ „	4,0	„	626,2
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur = 11°,2 C.			
Arseniksaures Kali	1,0	575,6	583,3
„ „	2,0	„	590,8
„ Natron	1,0	„	588,0
„ „	4,0	„	617,3
Saures kohlens. Ammoniak	1,0	„	580,6
„ „ Kali	1,0	„	580,4
„ „ Natron	1,0	„	589,8
Kohlensaures Ammoniak	1,0	„	583,8
„ „	4,0	„	602,9
„ Kali	1,0	„	588,3
„ „	4,0	„	617,0
„ Natron	1,0	„	592,5
„ „	4,0	„	622,7
	Temperatur = 11°,8 C.		
Oxalsaures Kali	1,0	566,2	571,1
„ „	10,0	„	620,1
„ Ammoniak	1,0	„	574,2
„ „	4,0	„	596,6
„ Natron	1,0	„	578,4
Saures oxalsaures Kali	1,0	„	573,4
Röhre B. Druck = 858mm; Temperatur = 14°,1 C.			
Essigsaures Bleioxyd	1,0	620,0	633,1
„ „	4,0	„	653,5
Druck = 1000mm; Temperatur = 11°,4 C.			
Citronsaures Eisenoxyd	2,0	571,1	595,3
Temperatur = 11°,2 C.			
Brechweinstein	1,0	575,8	581,2
„	4,0	„	594,7
Röhre D. Länge = 105mm; Durchm. = 0mm,17; Druck 147mm Quecksilber; Temperatur = 12°,77 C.			
Essigsaures Ammoniak	2,0	123'38"	122'25"

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflufszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur = 11°,9.			
Festes Kali	2,0	564,7	579,4
„ Natron	2,0	„	611,4
Concentrirtes Ammoniak	10,0	„	628,7
„ „	rein.	„	725,4
Temperatur = 11°,2.			
Jodwasserstoffsäure	1,0	574,9	575,0
„	4,0	„	574,5
Salpetersäure	1,0	„	573,9
„	3,2	„	574,6
„	8,2	„	573,3
Temperatur = 11°,8.			
Feste Jodsäure	1,0	566,2	570,1
„ „	3,4	„	578,5
Röhre E. Länge = 27mm; Durchmesser = 0mm,1316; Druck = 148mm Quecksilber; Temperatur = 10° C.			
Blausäure	33,3	499	489
Röhre F. Länge = 70mm; Durchmesser = 0mm,207; Druck = 150mm Quecksilber; Temperatur = 10° C.			
Serum	rein	499	1448
„	500	„	1277
Blausäure mit Serum	20	„	1278
Schwefelwasserst. m. Serum	20	„	1266
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur = 11°,6 C.			
Bromwasserstoffsäure	1,0	568,3	569,7
„	7,2	„	571,4
Bromsäure	1,0	„	569,3
„	3,2	„	570,5
Temperatur = 11°,2 C.			
Salzsäure	1,0	575,8	577,3
„	2,0	„	579,5
„	10,0	„	591,8
„	20,0	„	604,3
Kohlensäure	gesättigt	„	580,5
Künstl. Selzerwasser	„	„	584,2
Feste Oxalsäure	1,0	„	582,9
„ „	2,0	„	590,6
„ „	10,0	„	625,7
„ Phosphorsäure	1,0	„	582,8
„ „	4,0	„	603,9
Essigsäure	1,0	„	585,5

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflufszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
Essigsäure	10,0	575,8	633,4
„	rein	„	1315,0
Feste Citronsäure	1,0	„	586,0
„ „	10,0	„	682,1
„ Arseniksäure	1,0	„	586,3
„ „	4,0	„	618,0
Arsenige Säure	1,0	„	578,6
Concentrirte Schwefelsäure	1,0	„	589,6
„ „	rein	„	14595,0
Feste Weinsteinsäure	2,0	„	601,1

Es ist bemerkenswerth, dafs das Jodkalium von 60° an, der Salpeter von 40° an in starken Dosen verzögernd anstatt beschleunigend wirkt. —

Im Allgemeinen beschleunigen die folgenden Salze den Ausflufs: Jod- und Bromkalium, salpetersaures Kali und Ammoniak, Salmiak und Chlorkalium, Cyankalium und essigsaures Ammoniak.

Diese Salze müssen, insoweit sie nicht als Gifte wirken, den Blutumlauf beschleunigen und directe Versuche an lebenden Pferden haben dieſs für Jodkalium, Salpeter, Salmiak und essigsaures Ammoniak bestätigt.

Ohne Wirkung auf die Ausflufsgeschwindigkeit sind: Jodnatrium, Jodeisen, salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid. Verzögernd wirken dagegen: Salpetersaures Natron, Blei, Strontian, Kalk und Magnesia; Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium; salzsaures Morphin und Strychnin; Cyanquecksilber; schwefelsaures Kali, Ammoniak, Natron, Magnesia, Zink, Eisen, Morphin; Alaun; phosphorsaures Kali, Natron, Ammoniak; arseniksaures Kali und Natron; neutrales und saures kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron; oxalsaures Ammoniak, Kali und Natron; saures oxalsaures Kali; essigsaures Blei; citronsaures Eisen und Brechweinstein. —

Die Basen verzögern den Ausflufs sämmtlich. — Auch giebt es nur zwei Säuren: die Blausäure und Schwefelwasserstoffsäure, welche den Ausflufs zu beschleunigen scheinen; ohne Wirkung

sind: die Salpetersäure, die Jod- und Bromwasserstoffsäure, Bromsäure und Salzsäure in geringen Mengen. Verzögernd wirken endlich: Jodsäure, Salzsäure (in grofsen Mengen), Kohlensäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Citronsäure, Arseniksäure, arsenige Säure, Schwefelsäure und Weinsteinsäure.

Poiseuille suchte die Fragen zu beantworten: ob die Veränderung der Ausflufsgeschwindigkeit mit dem Einflufs in einfacher Beziehung stehe, welche die aufgelösten Körper auf die *Dichte*, auf die *Capillaritätshöhe*, die *Leichtflüssigkeit*, den *Siedepunkt* äufsern, oder ob jene Veränderung mit der *Löslichkeit*, der *Verwitterbarkeit*, dem *Krystallisationsbestreben*, oder der *Zusammenziehung*, welche Mischungen dieser Körper mit Wasser erleiden, in Zusammenhang stehe. Es ergab sich, dafs alle diese Umstände nur einen untergeordneten Einflufs auf die Ausflufsgeschwindigkeit äufsern können, indem sich aus den obigen Versuchsreihen jedesmal Körper zusammenstellen lassen, welche jene Eigenschaften in sehr verschiedenem Grade und doch gleiche Ausflufsgeschwindigkeit besitzen, und umgekehrt Körper von sehr verschiedener Ausflufsgeschwindigkeit, welchen eine jener Eigenschaften in gleichem Maafse zukommt. — Eine grofse Anzahl von Mineralwassern, deren Ausflufsgeschwindigkeit Poiseuille untersuchte, zeigte kein anderes Verhalten, als sich nach ihrem Salzgehalte und den oben angeführten Resultaten erwarten liefs. — Der Gehalt an Salzen vermindert die Ausflufsgeschwindigkeit und diese Wirkung wird durch einen Gehalt an Schwefelwasserstoff zum gröfsten Theil oder ganz aufgehoben, durch einen Gehalt an Kohlensäure dagegen verstärkt. — In der folgenden Tabelle sind theils die Ausflufsgeschwindigkeiten solcher Flüssigkeiten, welche als Nahrungsmittel dienen, verglichen, theils ist darin der Einflufs verschiedener Körper auf die Ausflufsgeschwindigkeit des Blutserums enthalten.

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflufszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
Röhre B. Druck = 800mm; Temperatur 18° C.			
Aufgufs von schwarzem Thee *)	rein	602,0	611,5
Aufgufs einer Mischung von schwarzem und grünem Thee in gl. Antheilen	„	„	614,0
Aufgufs v. grünem Thee	„	„	618,2
„ „ „ „	10	„	604,3
„ „ „ „	20	„	606,5
„ „ „ „	33,3	„	608,3
„ „ „ „	100	„	610,6
„ „ „ „	300	„	615,8
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur 11°,2 C.			
Madera	rein	575,8	1134,1
Moussirender Wein (Aï)	„	„	1152,9
„ „ (Sillery)	„	„	1462,8
Rum von Jamaica	„	„	1831,9
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur 9°,2 C.			
Gaiacdecoct	rein	611,2	612,4
Chinadecoct	„	„	625,1
„	100	„	617,4
Eibischdecoct	rein	„	646,5
„	100	„	634,5
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur = 11°,2 C.			
Serum von Ochsenblut	rein	575,2	1048,5
Schwefelsäure **)	0,5	„	1057,4
„	1,0	„	1033,2
Citronensäure ***)	1,0	„	1035,5
„	10,0	„	1140,2
Essigsäure	1,0	„	1041,3
„	10,0	„	1070,7
Weinsteinsäure	1,0	„	1041,1
„	10,0	„	1233,5

*) Auf den Thee ward sein fünffaches Gewicht siedenden Wassers gegossen.

**) Die concentrirte Schwefelsäure ward vorher mit ihrem achtfachen Gewicht Wasser gemischt, um der Coagulirung des Eiweifses im Serum vorzubeugen.

***) Die Citronen-, Essig- und Weinsteinsäure wurden vorher mit ihrem vierfachen Gewicht Wasser gemischt.

Substanz.	Menge in 100 Thln. Wasser.	Ausflufszeit in Sek. Wasser.	Mischung.
Röhre B. Druck = 1000mm; Temperatur = 14°,5 C.			
Aether	rein	535,2	160,0
Aether mit 10 Thln. Wasser	„	„	773,3
Alkohol von 80° Alkoh.	„	„	1184,5
Concentrirtes Ammoniak	„	„	688,1
Ammoniak mit 10 Thln. Alkohol	„	„	1320,6
Serum von Ochsenblut	„	„	1029,0
Aether	1	„	1038,8
„	2	„	1055,5
Alkohol	40	„	1223,4
Ammoniak	10	„	1000,1
„	20	„	981,6
Aether mit dem alkoholisirten Serum (s. o.)	40	„	1434,1
Ammoniak mit demselb.	40	„	1179,6
„ „ „	70	„	1141,5

Das Ammoniak allein fliefst langsamer als Wasser, und mit demselben vermischt, verzögert es dessen Bewegung. Anders verhält es sich, wenn Ammoniak dem Blutserum zugesetzt wird. Es beschleunigt den Ausflufs sowohl des reinen, als des mit Alkohol versetzten Serums. Poiseuille hält es für wahrscheinlich, dafs die Bekämpfung des Zustandes der Trunkenheit durch Ammoniak auf dieser Wirkung beruhe.

Endlich hat Poiseuille die Ausflufsgeschwindigkeit der Blutflüssigkeit untersucht. Es flossen gleiche Mengen der folgenden Flüssigkeiten aus:

Serum in . . . . . 20'23"

Serum, das eine geringe Menge Blutkügelchen enthielt, in 21'17"

Blut, welches von Fibrin befreit war, in . . . . . 68'47"

Die zweite Flüssigkeit fliefst langsamer, weil die Blutkügelchen den untern Theil der Röhre einnehmen und die Bewegung hindern. Einen gleichen Zustand gewahrt man in dem von Fibrin befreiten Blute, während in dem fibrinhaltigen die Kügelchen keineswegs zu Boden sinken, sondern in der Flüssigkeit suspendirt schwimmen. Hieraus schliefst Poiseuille, dafs das Fibrin

ein Bestandtheil der Blutkügelchen und nicht vollständig im Serum aufgelöst sey.

Ueber Cohäsion von Flüssigkeiten *).

Laplace und Poisson waren gelegentlich ihrer Untersuchungen über Capillarität zu der Ansicht gekommen, dafs eine Veränderung der Temperatur den Zusammenhang der Theilchen einer flüssigen Masse nur insoweit ändere, als diefs durch eine vermehrte oder verminderte Dichte bedingt sey. — Wenn daher die Capillaritätshöhen bei verschiedenen Temperaturen, aber unter Anwendung derselben Röhre und Flüssigkeit, der Cohäsion direct und der Dichte umgekehrt proportional angenommen werden, die Cohäsion aber im directen Verhältnifs des Quadrates der Dichte steht, so folgt, dafs nach der Ansicht von Laplace und Poisson die Capillaritätshöhen direct wie die Dichten wachsen müssen.

C. Brunner unternahm es, diese Folgerung einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und gelangte zu Resultaten, die sich, wie er bemerkt, nicht wesentlich von denjenigen unterscheiden, welche in einer weniger bekannten Arbeit von Sondhauss niedergelegt sind.

Um die Capillaritätshöhen von Wasser, Aether und Olivenöl bei verschiedenen Temperaturen zu messen, bediente sich Brunner der Methode von Gay-Lussac. — Der Apparat bestand aus einem Cylinderglase, welches ungefähr zum vierten Theil mit Flüssigkeit gefüllt wurde. Es war bedeckt mit einer Messingplatte, und durch mehre Durchbohrungen derselben reichten zwei Thermometer, die Capillarröhre, ein Stahldraht, welcher unten in eine feine Spitze endigte und ein Pferdehaar, welches eine Glasmasse trug, sich aufserhalb aber um eine Rolle schlang,

*) Pogg. Ann. Bd. LXX. pag. 481.

in den Cylinder hinab. Die Capillarröhre konnte, nachdem sie durch Weingeist und Salpetersäure gereinigt war, durch Aufsaugen allemal zur gehörigen Höhe gefüllt werden. Damit beim Aufsaugen weder Feuchtigkeit, noch sonstige Unreinigkeiten in die Röhre gelangen konnten, wurde zwischen sie und den Mund eine weitere Röhre gelegt, welche mit Baumwolle und Chlorcalciumstücken gefüllt war. Die Stahlspitze, deren Stand unveränderlich war, diente dazu, das Flüssigkeitsniveau zu markiren; welches durch Einsenken der an dem Pferdehaar aufgehangenen Glasmasse jedesmal genau mit der Spitze in Berührung gebracht wurde. Die eine Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit, die andre befand sich aufserhalb in derselben Höhe, wie die flüssige Säule in der Capillarröhre.

Der Glascylinder wurde in ein Blechgefäfs mit doppelter Wand gestellt, welches durch eine vier Linien breite Spalte das Visiren durch das Glas gestattete. Dieses Blechgefäfs wurde mit Oel angefüllt, so dafs das Glas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit von einem Oelbade umgeben war, welches durch eine darunter angebrachte Weingeistlampe erwärmt werden konnte.

Die Ablösungen geschahen mittelst eines Cathetometers, der noch $^1/_{10}$ Millimeter mit Sicherheit schätzen liefs. Wenn der Stand des untern Flüssigkeitsniveaus beobachtet werden sollte, wurde die Glasmasse aus der Flüssigkeit gezogen, bis die Stahlspitze deutlich sichtbar war, auf welche dann das Fernrohr eingestellt wurde.

Die Beobachtungen, welche bei steigender und bei sinkender Temperatur gemacht wurden, stimmten recht gut überein. Mit grofser Sorgfalt waren solche Röhren ausgesucht worden, welche überall gleichen Durchmesser hatten, dieser Durchmesser war durch Wägen des Quecksilbers gefunden, welches eine bekannte Röhrenlänge füllte.

Mittelst der Formel:

$$H = \alpha \left(h + \frac{\alpha}{3} \right),$$

worin h die beobachtete Capillarhöhe in einer Röhre vom Radius α bedeutet, berechnete man die Höhe H, welche die Flüssigkeit in einer Röhre von 1 Millimeter Halbmesser erreicht haben würde. Die Glasausdehnung wurde dabei mit in Rechnung gezogen und es ergaben sich Resultate, welche, mit den Höhen verglichen, die man nach dem Laplace-Poisson'schen Gesetze aus der Capillaritätshöhe bei 0° durch Rechnung erhält, zu dem Schlusse führen, dafs die Capillarhöhe mit der Temperatur viel schneller abnimmt, als die Dichte. — Die Abnahme stellt sich als genau proportional mit der Temperatur dar, so dafs die Säule, welche in einer Capillarröhre von 1 Millimeter Halbmesser gehoben wird, bei jeder Temperatur durch die folgenden Formeln dargestellt werden kann :

für Wasser $h = 15{,}33215 - 0{,}0286396 \cdot t$

„ Aether $h = 5{,}3536 - 0{,}028012 \cdot t$

„ Olivenöl $h = 7{,}4610 - 0{,}010486 \cdot t$.

Um jeden Zweifel darüber, dafs die Capillaritätshöhe nicht der Dichte, sondern der Temperatur proportional sich ändere, zu beseitigen, stellte Brunner in acht verschiedenen Versuchsreihen eine grofse Menge von Beobachtungen mit Wasser zwischen 0° und 4°C. an, da hier bekanntlich mit steigender Temperatur die Dichte ebenfalls zunimmt. Das Mittel aus 5 Versuchsreihen ergab :

Temperatur	Capillarhöhe	Reducirt auf die Röhre von 1mm. Radius
0°	52,286	15,334
1	52,057	15,266
2	51,966	15,240
3	51,888	15,228
4	51,770	15,183,

also offenbar eine Abnahme bei steigender Temperatur und zunehmender Dichte.

Da die Cohäsion bei verschiedenen Temperaturen durch das Product $h \cdot d$ gemessen wird, wo h die Capillaritätshöhe und

d die Dichte bezeichnet, so ergiebt sich aus den vorstehenden Versuchen im Ganzen der Schluſs, daſs die Wärme noch einen andern Einfluſs auf die Cohäsion äufsert, als den, welcher durch Veränderung der Dichte bedingt wird.

Versuche von Moritz, welche in einer von Kämtz bevorworteten Abhandlung *) niedergelegt sind, haben für den Gang der Cohäsion des Wassers bei steigender Temperatur ein von dem Obigen abweichendes Resultat geliefert.

Die Cohäsion des Wassers bei einer Temperatur t wird nach Moritz durch die Formel wiedergegeben:

$$c = 0{,}2513 - 0{,}01118\,t + 0{,}0004387\,t^2 - 0{,}000003258\,t^3$$

woraus folgen würde, daſs ein gröfster Werth der Cohäsion mit dem Punkt der gröfsten Dichte zusammenfiele.

Neuerdings hat Frankenheim die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, welche er zum Theil gemeinschaftlich mit Sondhaufs und Hildebrand über die Abhängigkeit der Capillaritätshöhe verschiedener Flüssigkeiten von der Temperatur schon vor längerer Zeit angestellt hat.

Als Apparat diente eine heberförmig gebogene Röhre, deren einer Schenkel weit genug war, daſs die Capillarität keine Wirkung mehr ausüben konnte, während als zweiter Schenkel nach einander alle die engen Röhren angewendet wurden, in welchen die Erhebung der Flüssigkeiten beobachtet werden sollte. Eine Glaswanne wurde je nach der Temperatur, die man erhalten wollte, mit Bädern von Wasser oder durchsichtigen Salzlösungen gefüllt und in dieselben tauchten die heberförmige Röhre sowohl, als mehrere Thermometer und ein Glasstab zum Umrühren des Bades. Der Niveauunterschied in den beiden communicirenden Schenkeln, sowie die Höhe des Meniscus wurde mittelst eines Kathetometers abgelesen, nachdem man jedesmal die Vorsicht

*) Pogg. Ann. Band 70, pag. 74.

gebraucht hatte, den Apparat etwas zu bewegen, um die Trägheit der Flüssigkeit und die Reibung zu überwinden. Die Höhe der Flüssigkeit in der Axe der Röhre, vermehrt um den dritten Theil der Höhe des Meniscus, bildet die eigentliche Capillaritätshöhe, welche ein Maafs ist der Cohäsion der Flüssigkeit oder der von Frankenheim besonders unterschiedenen Synaphie.

Aus den Versuchen leitete Frankenheim Interpolationsformeln ab, nach der bekannten Form:

$$S = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$$

indem er höchstens die zweite Potenz der Temperatur noch beibehielt oder er nahm diese Interpolation nach einem graphischen Verfahren vor.

Die Resultate sind im Wesentlichen die folgenden:

1) Wasser:

$$S = 1 - 0{,}001794\,t - 0{,}00000093\,t^2,$$

oder auch: $S = 1 - 0{,}001875 \cdot t$; zwischen $-20°{,}5$ und $100°$ C.

2) Terpenthinöl:

$$S = 1 - 0{,}002106\,t - 0{,}00000171\,t^2,$$

oder auch: $S = 1 - 0{,}002465\,t$; zwischen $+17$ und $+137°$.

Ferner für die Temperatur über 100° die Synaphie bei 100° gleich 1 gesetzt:

$$S = 1 - 0{,}00335\,t,$$

3) Citronenöl. Spec. Gew. = 0,838.

$$S = 1 - 0{,}002771 + 0{,}0000050\,t^2,$$

oder auch: $S = 1 - 0{,}002405\,t$; zwischen 17° und 125° und die Synaphie bei 100° = 1 gesetzt, für Temperatur über 100°.

$$S = 1 - 0{,}00317\,t.$$

4) Citronenöl. Spec. Gew. = 0,661.

$$S = 1 - 0{,}002018\,t - 0{,}00000339\,t^2$$

oder auch $S = 1 - 0{,}002411\,t$; zwischen 20° und 110°.

---

*) Pogg. Ann. Bd. 72, pag. 177.

5) Steinöl. Spec. Gew. = 0,8467.
$S = 1 - 0{,}0025572\,t + 0{,}00000303\,t^2$; zwischen 17° und 128° setzt man den Werth bei 100° = 1, so ist für höhere Temperaturen:
$S = 1 - 0{,}002644$.

6) Alkohol. Spec. Gew. = 0,8208.
$S = 1 - 0{,}001924\,t - 0{,}00000845\,t^2$; zwischen 0° und 75°.

7) Weingeist. Spec. Gew. = 0,9274.
$S = 1 - 0{,}001877\,t$; zwischen — 2° und + 70°.

8) Weingeist. Spec. Gew. = 0,9667:
$S = 1 - 0{,}001862\,t + 0{,}00001586\,t^2$; zwischen 1° und 76°.

9) Aether.
$S = 1 - 0{,}0047\,t$; zwischen — 6° und + 35°.

10) Essigäther.
$S = 1 - 0{,}003986\,t - 0{,}0000337\,t^2$; zwischen — 8,5° bis + 64°.

11) Schwefelkohlenstoff.
$S = 1 - 0{,}00198\,t$; zwischen — 5° und + 36°.

12) Essigsäure.
$S = 1 - 0{,}0012356\,t + 0{,}000001\,t^2$,
oder: $S = 1 - 0{,}001134\,t$.

13) Ameisensäure. Spec. Gew. = 1,1051.
$S = 1 - 0{,}0012044\,t + 0{,}00000201\,t^2$; zwischen 15° und 77°.

14) Ameisensäure. Spec. Gew. = 1,0441.

15) Schwefelsäure. » » = 1,840.
$S = 1 - 0{,}0018195\,t - 0{,}0000112\,t^2$; zwischen 12° und 90°.

16) Chlorzink. Spec. Gew. = 1,163.
$S = 1 - 0{,}00219\,t$; zwischen 40° und 85°.

17) Kalilösung. Spec. Gew. = 1,274.
$S = 1 - 0{,}0004776\,t + 0{,}00000218\,t^2$; zwischen 12° und 97°.

18) Schwefel.
$S = 1 - 0{,}008008\,t + 0{,}00005556\,t^2$, wobei der Werth von S für 100° = 1 gesetzt ist.
Die Beobachtungen sind zwischen 114° und 154° angestellt; setzt man den Werth von S bei 114° = 1, so ist zwischen den angegebenen Temperaturen $S = 1 - 0{,}00435\,t$.

Die Formeln für den Weingeist No. 8, für den Essigäther, für die Ameisensäure No. 13 und für die Kalilösung, weichen von dem Resultat der Versuche um etwas mehr als die Beobachtungsfehler ab, weswegen bei denselben ein graphisches Interpolationsverfahren bessere Dienste leistete. Zur leichteren Uebersicht sind in der folgenden Tabelle die specifischen Gewichte und die absoluten Werthe der Synaphie der untersuchten Flüssigkeiten bei 0 und 100° zusammengestellt.

Substanz.	Spec. Gewicht. bei 0°	Spec. Gewicht. bei 100°	Synaphie bei 0°	Synaphie bei 100°
Wasser	1,000	0,958	15,366	12,466
Ameisensäure . .	1,044	0,981	10,21	8,89
» . .	1,105	—	1,20	—
Chlorzink . . .	1,363	—	10,06	—
Essigsäure . . .	1,052	0,979	8,51	7,54
Schwefelsäure . .	1,840	1,738	8,40	5,93
Kalilösung . . .	1,274	1,216	7,70	6,58
Weingeist . . .	0,967	—	7,27	—
Citronöl	0,838	0,7631	7,10	5,49
Steinöl	0,847	0,7670	6,95	5,38
Citronöl	0,866	0,788	6,88	5,221
Terpenthinöl . .	0,890	0,8113	6,705	5,108
Weingeist . . .	0,927	—	6,41	—
Alkohol	0,821	—	6,05	—
Aether	0,737	—	5,40	0,532
Schwefelkohlenstoff	1,290	—	5,10	—

Die Annahme Frankenheim's, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten durch enge Röhren der Capilla-

ritätshöhe proportional sey, ist durch die Versuche Poiseuille's (s. oben) widerlegt. Ebensowenig ist es Frankenheim gelungen, eine Beziehung zwischen der Synaphie einerseits, und der Dichte, dem Atomgewicht, dem Atomvolum, dem Lichtbrechungsvermögen oder der Elasticität andererseits aufzufinden.

Holtzmann *) hat in seiner Abhandlung über die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe, Mannheim 1845, gezeigt, dafs, wenn man die Arbeit, welche der latenten Wärme der Wasserdämpfe äquivalent ist, vergleicht mit der Arbeit, welche bei der Dampfbildung wirklich geleistet wird, ein Rest von Arbeit oder lebendiger Kraft übrig bleibt, welcher bei diesem Uebergang aus dem tropfbar-flüssigen in den elastisch-flüssigen Zustand verloren geht, welcher also zur Ueberwindung eines besonderen Widerstandes verwendet werden mufs. Als solchen hat Holtzmann die Cohäsion der Flüssigkeiten bezeichnet und gezeigt, dafs, wenn man die lebendige Kraft oder die Wärme, welche zur Aufhebung dieser Cohäsion erforderlich ist, als Mafs derselben betrachtet, die Cohäsion in demselben Verhältnisse abnimmt, wie die Temperatur steigt. Nimmt man mit Brunner die Cohäsion des Wassers bei $0^o = 15{,}33215$ an, so erhält man für die Abnahme der Cohäsion mit steigender Temperatur

nach Holtzmann:

$$15{,}33215 - 0{,}028779\,t;$$

nach Brunner:

$$15{,}33215 - 0{,}028640\,t;$$

nach Frankenheim:

$$15{,}33215 - 0{,}028748;$$

eine Uebereinstimmung, welche bei der Verschiedenheit der Wege, auf welchen man diese Resultate erhielt, überraschen mufs.

*) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 463.

Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme.

Joule*) hat das mechanische Aequivalent der Wärme aufs Neue gemessen, indem er ein messingenes Rad bei einer Versuchsreihe in Wasser, bei einer zweiten Versuchsreihe in Oel, durch herabsinkende Gewichte umtreiben liefs und die Temperaturerhöhung beobachtete, welche in den abgewogenen Wasser- und Oelmassen durch die Reibung des Rades an der Flüssigkeit hervorgebracht wurde. In der ersten mit Wasser angestellten Versuchsreihe ergab das Mittel aus neun Versuchen, dafs zwei Gewichte von 29 Pfd., welche 1265,13 Zoll herabsanken, eine Temperaturerhöhung von 0°,668 F. hervorbrachten, woran übrigens eine durch Versuche ausgemittelte Correction wegen der Abkühlung schon angebracht ist. Die Wassermenge sammt dem Wasserwerth des Apparates betrug 81355 Gran. Es folgt hieraus, dafs die entbundene Wärmemenge 1 Pfd. Wasser um 7°,7636 erwärmt haben würde.

Das Aequivalent der Wärmeeinheit oder derjenigen Wärmemenge, welche 1 Pfd. Wasser um 1 Temperaturgrad erhöht, ist demnach gleich 781½ Fufspfund, d. h. gleich der mechanischen Arbeit, die erforderlich ist, um 781½ Pfund 1 Fufs hoch zu heben.

Die zweite mit Oel angestellte Versuchsreihe ergab im Mittel aus neun Versuchen, dafs die beiden Gewichte von 29 Pfd., indem sie 1267,85 Zoll herabsanken, eine Temperaturerhöhung von 1°,5138 hervorbrachten. Die specifische Wärme des Oels ward durch die Mischungsmethode im Mittel aus mehreren Versuchen gleich 0,45838 gefunden. Der Wasserwerth des Oels und des Apparates betrug 35951 Gran; die entwickelte Wärmemenge würde hiernach 1 Pfd. Wasser um 7°,7747 erwärmt haben und das mechanische Aequivalent der Wärme ergiebt sich hieraus gleich 782,1 Fufspfund, was von dem obigen Resultat wenig abweicht.

*) Philos. Magaz. Vol. 31, pag. 173.

Im Mittel aus beiden Versuchen findet man das mechanische Aequivalent der Wärme = 781,8 Fufspfund.

Ueber die Elasticität und Cohäsion der hauptsächlichsten Gewebe des menschlichen Körpers.

Da es ohne Zweifel für chirurgische und orthopädische Operationen, sowie in Fällen der gerichtlichen Medicin von Interesse ist, zu wissen, welche äufsere Kräfte man ohne Gefahr auf die harten und weichen Theile des menschlichen Körpers wirken lassen kann, welche Ausdehnungen und Biegungen diese Theile ertragen, ob eine gegebene Kraft einen Bruch zu erzeugen vermochte, welches der Einfluſs des Geschlechtes, des Alters u. s. w. hierauf ist, da ferner die Versuche von Musschenbroek, Wintringham und Hales, Valentin, Otz und Henzi diesen Gegenstand keineswegs erschöpfen, so hat es Wertheim *) unternommen, Knochen, Sehnen, Muskeln, Nerven, Arterien und Venen des menschlichen Körpers in Beziehung ihrer Elasticität und Cohäsion zu untersuchen.

Die Theile, mit welchen die Versuche angestellt wurden, waren von frischen Kadavern beiderlei Geschlechts genommen, deren Alter von 1 bis zu 75 Jahr wechselte, man wählte diese Theile möglichst lang und in ihrer ganzen Länge von gleichem Querschnitt; ihre Dichte ward mittelst der hydrostatischen Wage gemessen, ihre Ausdehnung ergab sich aus der Annäherung und Entfernung zweier Markstriche, welche mittelst eines Cathetometers beobachtet wurde. Zu den Versuchen mit Knochen wurden das Waden- und Schenkelbein gewählt, diese konnten übrigens nicht an ihren dickeren Theilen aufgehängt werden, indem letztere bei einer Belastung von 140 Kilogramm von der

*) Ann. de Chim. et de Phys. pag. 385.

dichteren Knochenmasse sich ablösen und, in einen Schraubstock gespannt, sich spalten und zerbröckeln. Wertheim zog es daher vor, aus den Waden- und Schenkelbeinen, Streifen von überall gleicher Dicke auszuschneiden und der Untersuchung zu unterwerfen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

Substanzen.	Geschlecht.	Alter. Jahre.	Spec. Gew.	Elasticitäts-coefficient.	Cohäsion.
Knochen. Wadenbein . . .	Weibl.	21	1,968	2181	6,87
» Schenkelbein . . .	Weibl.	21	1,940	2710	10,26
» Wadenbein . . .	Männl.	30	1,984	1819	10,50
» Schenkelbein . . .	Männl.	30	1,997	2059	15,03
» Wadenbein . . .	Weibl.	60	1,849	2421	6,40
» Schenkelbein . .	Weibl.	60	1,799		3,30
» Wadenbein . . .	Männl.	74	1,987	2630	7,30
» Schenkelbein . . .	Männl.	74	1,947		4,335
Sehnen des langen Fufssohlen-				164,71	10,38
muskels	Weibl.	21	1,115	139,42	4,91
» des langen Fufssohlen-					
muskels	Männl.	35	1,125	128,39	
» des Beugemuskels der					
grofsen Zehe . . .	Männl.	35	1,132	183,44	
» ders. leicht getrocknet	Männl.	35	»		
» » vollk. trocken .	Männl.	35	»	186,85	4,11
» des langen Fufssohlen-					
muskels	Männl.	40	1,124	134,78	7,10
» Desselben	Weibl.	70	1,114	169,21	5,61
» »	Männl.	74	1,105	200,50	5,39
Muskeln. Schneidermuskel . .	Männl.	21	1,071	1,271	0,070
» Derselbe	Weibl.	21	1,049	0,857	0,040
» »	Männl.	30	1,058	0,352	0,026
» »	Weibl.	60	1,040		
» »	Männl.	74	1,045	0,261	0,017
Nerven. Innerer Kniekehlennerv	Weibl.	21	1,038		
» Lendennerv	Weibl.	21	1,030	10,053	0,769
» »	Männl.	35	1,071	23,943	0,900
» Hinterer Schienbeinnerv	Männl.	35	1,040		0,963
» » »	Männl.	40	1,041	26,427	1,959
» Lendennerv	Weibl.	60	1,028	13,517	1,300

Substanzen.	Geschlecht.	Alter. Jahre.	Spec. Gew.	Elasticitäts-coefficient.	Cohäsion.
Nerven. Wadenhautnerv . . .	Weibl.	70	1,052	23,878	0,800
» Lendennerv	Männl.	74	1,014	14,004	3,530
» Hinterer Schienbeinnerv	Männl.	74	1,041	32,417	0,590
» AeufsererRosenadernerv	Männl.	74	1,050		
» Derselbe getrocknet .	Männl.	74	1,129	164,198	9,46
Arterien des Schenkels . . .	Weibl.	21	1,056		0,1403
» » . . .	Männl.	30	1,014	0,052	0,1660
» Dieselbe, knorpelig .	Weibl.	70	1,085		0,1070
Venen. Schenkelvene . . .	Weibl.	21	1,055	0,844	0,0969
» Innere Rosenader . .	Weibl.	21	1,048		0,3108
» Schenkelvene	Weibl.	70	1,019	0,883	0,1490

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich :

1) das specifische Gewicht der Sehnen, Muskeln, Venen nimmt mit zunehmendem Alter ab, während eine solche Veränderung bei den Knochen, Nerven und Arterien nicht constant wahrzunehmen ist; bei den Arterien nimmt das spec. Gewicht selbst wirklich zu, in Folge einer Verknöcherung der Wände. Die dichte Knochensubstanz der Frauen scheint ein geringeres spec. Gewicht zu haben, als die der Männer.

2) Die Knochengebilde verlängern sich fast ganz proportional der Belastung, also ebenso, wie die unorganischen Körper und Hölzer. Nimmt man demnach die Last als Abscissen und die entsprechende Verlängerung als Ordinaten, so ist die Linie, welche den Gang der Verlängerung vorstellt, eine Gerade. Anders verhält es sich mit den weichen Theilen des Körpers, in ihrem natürlichen Zustand der Feuchtigkeit. Das Gesetz ihrer Verlängerung wird vorgestellt durch eine krumme Linie, sehr ähnlich einer Hyperbel, deren Scheitel im Ursprung der Coordinaten liegt.

3) Wenn die elastischen und dauernden Verlängerungen sehr grofs werden, wie diefs bei den Gefäfsen der Fall ist, so wach-

sen dieselben in viel geringerem Verhältnifs, als bei geringerer Belastung. Höchst wahrscheinlich beruht diefs darauf, dafs erst *mit der Zeit* gröfsere Verlängerungen eintreten (worauf Weber zuerst aufmerksam gemacht hat), welche man zu den anfänglichen Verlängerungen zufügen müfste, um auf das angeführte Gesetz zurückzukommen.

4) Da der Gang der Verlängerungen durch eine Gleichung vom zweiten Grad vorgestellt ist, so mufs man, wenn der Elasticitätscoefficient weicher Theile dieselbe Bedeutung haben soll, wie bei den Metallen, denselben jedesmal durch die Auflösung einer Gleichung vom zweiten Grad finden.

5) Die Elasticitätscoefficienten der Knochen, Sehnen und Nerven, scheinen mit dem Alter zuzunehmen, während die der Muskeln sich beträchtlich vermindern.

6) Wenn man die verschiedenen Gebilde, nach der Gröfse ihres Elasticitätscoefficienten oder nach der ihrer Cohäsion ordnet, so erhält man in beiden Fällen die folgende Reihe:

Knochen, Sehnen, Nerven, Muskeln, Venen, Arterien.

7) Die Cohäsion nimmt mit zunehmendem Alter ab.

8) Die Nervenstämme haben bei gleichem Querschnitt eine geringere Festigkeit, als ihre Zweige und die letzteren eine geringere, als die Nervenfasern, so dafs die Festigkeit der Nerven in dem Maafs zu wachsen scheint, wie ihre Dicke abnimmt.

9) Durch Austrocknen wird die Elasticität und Cohäsion aller Theile vermehrt und die krummen Linien, welche den Gang der Verlängerung vorstellen, nähern sich immer mehr der Geraden.

Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten dienen die Methode der Einsenkung mittelst der hydrostatischen Wage, ferner, die Methode des Abwägens mit dem Granfläschchen. Beide Methoden sind aber, wenn zu ökonomischen Zwecken zahlreiche Dichtigkeitsbestimmungen gemacht werden müssen, zu umständlich und zeitraubend. Man hat defswegen längst schon statt jener Methode die Aräometer angewendet; indessen machen die nothwendige Berücksichtigung der Temperatur, der Erscheinung der Adhäsion, der Stabilität des Instruments den Gebrauch desselben nicht selten mifslich. Man hat, je nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit dichter als Wasser ist oder nicht, verschiedene Aräometer nöthig und die Anwendung derselben erfordert stets eine nicht geringe Menge der zu prüfenden Flüssigkeit.

Alexander hat daher *) aufs Neue auf ein Instrument aufmerksam gemacht, welches auf dem Satze beruht: dafs sich die Höhen ruhigstehender Flüssigkeiten in hinlänglich weiten communicirenden Röhren umgekehrt wie ihre specifischen Gewichte verhalten. Er glaubt, dafs die verschiedenen Formen, in welchen der nämliche Grundsatz zu gleichem Zwecke empfohlen worden, nur defswegen immer wieder in Vergessenheit gerathen seyen, weil man nie ein *praktisch* brauchbares Instrument hierfür angegeben habe. Alexander schlägt vor, zwei 8—10 Zoll lange und 8—10 Linien weite senkrecht stehende Glasröhren anzuwenden, welche an ihrem obern Ende, umgebogen an ein drittes etwas weiteres und innen ausgeschliffenes Glasrohr, in welchem sich ein kleiner Kolben luftdicht bewegt, angeschmolzen sein sollen; die beiden senkrechten Glasröhren tragen aufsen eine Theilung in Linien oder halbe Linien auf dem Rohre selbst und

*) Pogg. Ann Bd. 70, S. 137.

reichen mit ihrem untern Ende in zwei Gläschen, die auf beweglichen Unterlagen stehen, um sie heben und senken zu können; bei dem Gebrauche des Instruments füllt man das eine Gläschen mit destillirtem Wasser, das andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Nachdem man den Kolben in dem dritten Rohre in die Höhe gezogen und dadurch die Luft in beiden Schenkeln gleich stark verdünnt hat, rückt man die Gläschen so, dafs der Nullpunkt beider Scalen genau im Niveau der Flüssigkeiten liegt. Man liest alsdann die Höhe beider Flüssigkeiten ab und dividirt die Höhen der Wassersäule durch diejenige der zu untersuchenden Flüssigkeit; der *Quotient giebt das specifische Gewicht der letzteren.* Streng richtig würde dieses Resultat nur dann seyn, wenn beide Flüssigkeiten von 0° an bis zu der Temperatur bei welcher beobachtet wurde, sich um gleiche aliquote Theile ausgedehnt hätten. Wo es auf gröfsere Genauigkeit ankommt, kann man die Höhe beider Flüssigkeitssäulen vor der Division auf 0° reduciren.

Alexander führt, als Zeugen für die Güte eines von ihm sogenannten Hydrometers, eine Reihe von allerdings befriedigenden Messungen an und bemerkt noch, dafs das genannte Instrument sich wohlfeil darstellen, leicht handhaben und transportiren und nach dem Gebrauche leicht reinigen lasse, zudem sei dasselbe zu leichteren und schwereren Flüssigkeiten anwendbar und es lasse sich ein damit gemachter Versuch in kürzester Zeit mehrfach wiederholen, indem es dazu weiter nichts bedürfe, als den Kolben auf verschiedene Höhen hinaufzuziehen.

Ueber Atomgewicht und Dichte.

Filhol *) gibt eine Kritik der Arbeiten einiger Physiker über Atomgewicht und Dichte, indem er sich auf die in folgender Tabelle mitgetheilten Werthe der Atom- und specifischen Gewichte stützt. Die letzteren sind die Resultate eigener Messungen:

Atomgewichte:

Barium	854,85	Kupfer	396,00
Blei	1294,50	Magnesium	157,75
Chlor	443,02	Mangan	344,44
Chrom	249,83	Natrium	287,17
Eisen	350,00	Quecksilber	1250,90
Jod	1585,57	Schwefel	200,00
Kadmium	696,17	Silber	1349,01
Kalcium	250,00	Strontium	545,60
Kalium	488,84	Zink	406,59
Kohlenstoff	75,00	Zinn	735,03

Specifische Gewichte:

Jodsäure	4,250	Schwefelkalium	2,130
Arsenige Säure	3,884	„ natrium	2,471
Arsenik Säure	4,250		
		Kohlensaures Kali	2,267
Bariumoxyd	5,456	„ Natron	2,509
Strontiumoxyd	4,611	„ Baryt	4,565
Kalciumoxyd	3,180	Wasserfr. schwefelsaures Kali	2,625
Aluminumoxyd	4,154	Wasserfr. schwefelsaures Natron	2,629
Zinkoxyd	5,612	Wasserfr. schwefelsaures Strontian	3,770
Bleioxyd	9,361	Wasserfr. schwefelsaurer Kalk	3,102
Kupferoxyd	6,322	Wassesfr. schwefelsaure Magnesia	2,628
Wasserfr. Chlorkalium	1,994	Wasserfr. schwefels. Zink	3,400
„ „ natrium	2,240	Wasserfr. schwefelsaures Kupfer	3,530
„ „ barium	3,750	Wasserfr. schwefelsaures Eisen	2,841
„ „ strontium	2,960	Wasserfr. schwefelsaures Silber	5,410
„ „ kalcium	2,240	Wasserfr. schwefels. Blei	6,300
„ „ eisen	2,528	Salpetersaures Natron	2,260
Jodkalium	3,056		
„ natrium	3,450		
„ barium	4,917		
„ blei	6,384		
„ quecksilber	6,250		
„ silber	5,500		

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 21. p. 415.

Specifische Gewichte:

Salpetersaures Baryt	3,200	Krystallis. schwefelsaurer Kalk	2,331
» Strontian	2,857	Krystallis. schwefelsaure Magnesia	1,751
» Kalk	2,240	Krystallis. schwefelsaure Thonerde	1,569
» Blei	4,581	Krystallis. schwefelsaures Eisen	1,904
Kalihydrat	2,044	Krystallis. schwefelsaurer Zink	2,036
Natronhydrat	2,130	Krystallis. schwefelsaures Kupfer	2,286
Barythydrat 1 aq.	4,495	Krystallis. salpetersaures Strontian	2,113
Strontianhydrat 1 aq.	3,625	Krystallis. salpetersaurer Kalk	1,780
Barythydrat 9 aq.	1,656	Wasserfreier Borax	2,367
Strontianhydrat 9 aq.	1,396	Krystallisirter Borax	1,692
Zinkhydrat	3,053		
Kalkhydrat	2,078		
Krystallis. Chlorbarium	2,664		
» » strontium	1,603		
» » calcium	1,635		
» » magnes.	1,558		
» » eisen	1,926		
Krystallis. schwefelsaures Natron	1,520		

Es war bisher angenommen, dafs alle Metalle, mit Ausnahme des Kaliums, Natriums, Bariums, Strontiums, Magnesiums, Calciums und Alumniums in ihre Verbidungen eintreten, ohne ihr Volum zu ändern. Filhol findet nun, dafs das Barium und Strontium nicht länger zu jenen Ausnahmen gehören. Nimmt man das Volum des Sauerstoffs im Baryt und Strontian = 32 an, so erhält man für das Barium das Volum 175—32 = 143; für das Strontium 140—32 = 108; also dieselben Volumina, mit welchen diese Körper nach Kopp in andern Verbindungen auftreten.

Schröder hat gefunden, dafs, wenn man von den specifischen Volumen eine Reihe analoger Verbindungen (Oxyde, salzsaure, schwefelsaure Salze) das Volum des einen Bestandtheils dieser Volumen abzieht, man häufig einen constanten Rest für den diesen Verbindungsreihen gemeinschaftlichen Bestandtheil erhält.

Wendet man dieses Verfahren auf salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Bleioxyd an und zieht von diesen Salzen das

specifische Volum der darin enthaltenen Metalle ab, so bleibt für das Radical NO_6 jedesmal der Rest 358. Zieht man dagegen das specifische Volum der Oxyde ab, so bleibt für die Säure NO_5 aus dem Silbersalz der Rest 294, aus dem Bleisalz der Rest 326. Man hat daraus zu Gunsten der Theorie der Wasserstoffsäuren schliefsen wollen. Filhol weist indessen an vielen Beispielen nach, dafs eine grofse Menge von Salzen bei Abzug der Oxyde für die Volumina der Säuren constante Reste ergeben.

Aus den schwefelsauren Salzen des Blei's, Baryts, Kali's, Strontian's folgt das Volum der Säure = 154, aus den Salzen des Kupfers, Zinks, des Kalks, der Magnesia, des Natrons = = 204. — Aus den chromsauren Salzen des Blei's und des Kali's folgt das Volum der Chromsäure = 196, aus dem wolframsauren Blei und Kalk das Volum der Wolframsäure = 212. Aus den salpetersauren Salzen des Blei's, des Ammoniaks, des Baryts, des Kali's, des Natrons, des Strontians ergibt sich das Volum der Salzsäure übereinstimmend = 326.

Die Abweichung, welche das salpetersaure Silberoxyd darbietet, glaubt Filhol aus einer unrichtigen Bestimmung des specifischen Gewichts des Silberoxyds erklären zu müssen.

Die kohlensauren Salze des Kadmiums, Eisens, Mangans, des Blei's, Zinks, Baryts, Kalks, der Magnesia, des Kali's, Natrons, Strontians, geben für die Kohlensäure übereinstimmend das specifische Volum 119.

Filhol hat für einige Verbindungsreihen, wie z. B. für Chlorverbindung, schwefel- und chlorsaure Salze, sowie für eine Anzahl von Hydraten die specifischen Gewichte unter der Voraussetzung berechnet, dafs die Bestandtheile ohne Volumänderungen in die Verbindungen eingehen. Er hat die so berechneten Werthe mit den beobachteten Dichten verglichen und auf diese Weise sogenannte *Contractionscoefficienten* abgeleitet. Die Coefficienten solcher Verbindungen, welche in chemischer Beziehung am meisten Analogie haben, sind in vielen Fällen beinahe gleich

ausgefallen; man kann daher aus den berechneten Dichten zweier solcher Verbindungen und dem wahren specifischen Gewichte der einen, das der andern leicht herleiten. Die aus den Bestandtheilen berechnete Dichte des Chlornatriums ist = 1,169, die des Chlorkaliums = 1,039, das beobachtete specifische Gewicht des Chlornatriums = 2,24, das wahre specifische Gewicht des Chlorkaliums folgt daher

$$x = \frac{1{,}039}{1{,}169} . 2{,}24 = 1{,}990$$

was mit dem beobachteten Resultate sehr nahe übereinstimmt.

Ueber die Ausdehnung flüssiger Körper durch die Wärme.

Gelegentlich der Arbeit über die Synaphie flüssiger Körper hat Frankenheim *) die Ausdehnung der angewendeten Flüssigkeiten nach der thermometerischen Methode untersucht und die Resultate in Interpolationsformeln zusammengefafst, bei welchen indessen nur noch die zweite Potenz der Temperatur beibehalten worden ist. Die Resultate sind hier übersichtlich zusammengestellt :

Substanz.	Dichte.	Interpolationsformel.	Grenze der Beobachtung.
Terpenthinöl	0,8902	$V=1+0{,}0008474t+0{,}000001248t^2$	11° und 145°
Citronöl. 1.Art	0,8380	$V=1+0{,}0008660t+0{,}000001161t^2$	35° und 133°
„ 2.Art	0,8661	$V=1+0{,}0007902t+0{,}000002053t^2$	15° und 122°
Steinöl	0,8467	$V=1+0{,}0008994t+0{,}000001396t^2$	24° und 120°
Essigäther	0,9051	$V=1+0{,}001040t+0{,}000003631t^2$	13° und 68°
Essigsäure	1,0522	$V=1+0{,}0004924t+0{,}000005131t^2$	13° und 101°
Ameisensäure	1,1051	$V=1+0{,}0005126t+0{,}000002721t^2$	15° und 99°
Chlorzinklös.	1,3632	$V=1+0{,}0005435t+0{,}000001320t^2$	15° und 103°
Kalilösung	1,2738	$V=1+0{,}0004150t+0{,}000000577t^2$	13° und 101°

„Gefrier- und Siedpunkt," sagt Frankenheim, „üben „auf den Gang der Ausdehnung gar keinen Einfluſs aus. Der

*) Pogg. Ann. Bd. 72 S. 412.

„Siedepunkt ist eigentlich eine für die Flüssigkeit selbst zufällige „Temperatur; eine Theorie, die den Siedpunkt in Verbindung »mit den Eigenschaften der Flüssigkeit selbst betrachtet, ist da»her, wenn man es streng nehmen will, unzulässig. Man müfste »an seiner Stelle die Elasticität des Dampfes nehmen; aber diese »Elasticität ist eine ziemlich verwickelte und bis jetzt nach ihren »Gesetzen noch wenig bekannte Erscheinung. Ich halte es für »wahrscheinlich, dafs eine das Gesetz der Elasticität ausdrückende »Formel, die in ihren Hauptzügen offenbar eine exponentielle »Function der Temperatur ist, einen Factor enthalte, welcher »dem specifischen Gewicht direct proportional ist. Aber sie „hängt aufserdem von einer bis jetzt nicht mefsbaren Gröfse ab, »bei dem Wasserdampf von der Hygroskopie der Gefäfswände, »bei andern Dämpfen von einer analogen Ursache, nämlich der „Fähigkeit fester oder flüssiger Körper, Dämpfe noch vor ihrem „Sättigungspunkte an ihrer Oberfläche oder in ihren Poren zu »condensiren. Diese zweite Ursache ist es namentlich, welche „die Entdeckung der wahren Gesetze der Dampfelasticität ver„hindert hat.«

Pierre hat seine Untersuchungen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme, über welche in diesen Annalen *) bereits berichtet wurde, weiter fortgesetzt **).

In einer ersten Versuchsreihe galt es ihm *die entsprechenden Aetherarten der Aethyl- und Methylreihe* in Beziehung ihrer Ausdehnung mit einander zu vergleichen und er untersuchte zu diesem Ende, nach der früher beschriebenen thermometrischen Methode noch den Essigäther, Salzsäureäther, Butterholzäther, Butteräther und aufserdem den Fuselalkohol.

---

*) Bd. 56. S. 139.

**) Ann. de chim. et de phys. Tome 19. pag. 193; Tome 20. pag. 5; Tome 21. pag. 336.

Die Resultate faſste er, wie dieſs früher geschehen war, in Interpolationsformeln von der Form

$$V = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3$$

zusammen, indem er, wenn sich mit einer solchen Formel die ganze Ausdehnungsreihe einer Flüssigkeit nicht umfassen ließ, zwei Systeme von Werthen für die Coefficienten für a und b berechnete; die wahren Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, welche durch den Ausdruck

$$\frac{dV}{dt} = a \cdot + 2\,b \cdot t + 3\,c \cdot t^2$$

gegeben sind, wurden mit den mittleren Ausdehnungscoefficienten für dieselben Temperaturen, welche nach der Form

$$\frac{V - V_0}{t} = a + b\,t + c\,t^2,$$

berechnet werden, verglichen.

Essigäther. — Um diese Flüssigkeit zu erhalten, wurden 15 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 6 Thln. Alkohol von 36° so gemischt, daſs keine Erhitzung stattfinden konnte. Diese Mischung wurde in einer Retorte mit 10 Thln. trocknem essigsaurem Natron zusammengebracht und anfangs schwach, gegen das Ende der Operation stärker erhitzt. Der Ueberschuſs von Säure in dem Destillat wurde mit gelöschtem Kalk neutralisirt; alsdann wurde nach längerer Digestion mehrmals über trocknem Chlorcalcium rectificirt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen durchsichtig und neutral; sie siedet bei 74,14° unter einem Drucke von 766^{mm},50 und erträgt eine Temperatur von — 36° ohne fest zu werden; ihr specifisches Gewicht bei 0° ist 0,90691. Sie hat die folgende Zusammensetzung:

	beobachtet	berechnet nach der Formel $C_4\,H_5\,O_4$
Kohlenstoff	54,38	54,54
Wasserstoff	9,27	9,09
Sauerstoff	36,35	36,37

Den Gang der Ausdehnung giebt die folgende Formel wieder :

$$V = 1 + 0{,}00125850t + 0{,}00000295691t^2 + 0{,}00000001492t^3.$$

Butterholzäther. — Man mischt 100 Thle. Buttersäure mit 100 Thln. reinem Holzgeist und setzt der Mischung 50—60 Thle. concentrirte Schwefelsäure zu. Die Mischung erhitzt sich und sondert sich in zwei Schichten, deren obere der gewünschte Aether ist. Man nimmt denselben ab, wäscht ihn mehrmals mit destillirtem Wasser und digerirt alsdann über Chlorcalcium, indem man zugleich mit etwas Kreidepulver die letzten Spuren von Säure wegnimmt; nachdem man zwei- oder dreimal über trocknem Chlorcalcium rectificirt hat, erhält man eine vollkommen neutrale, farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch; ihr specifisches Gewicht bei 0° ist : 1,02928; sie siedet bei 102°,1 unter einem Druck von 743,^{mm}90; ihre Zusammensetzung ist :

	beobachtet	berechnet nach der Formel $C_{10}\,H_{10}\,O_4$
Kohlenstoff	58,69	58,82
Wasserstoff	9,99	9,81
Sauerstoff	31,32	31,37.

Die Ausdehnung wird durch folgende Formel vorgestellt :

$$V = 1 + 0{,}00123990t + 0{,}00000062601t^2 + 0{,}00000001306t^3.$$

Butteräther. — Die Darstellung ist ganz ähnlich der des Holzäthers, die Flüssigkeit ist vollkommen neutral und sehr leicht entzündlich; sie siedet bei 119° unter einem Druck von 147,^{mm}50; ihr specifisches Gewicht bei 0° ist : 0,90193; ihre Zusammensetzung :

	beobachtet	berechnet nach der Formel $C_{12}\,H_{12}\,O_4$
Kohlenstoff	61,97; 61,88	62,07
Wasserstoff	10,54; 10,37	10,34
Sauerstoff	27,49; 27,59	27,59.

Die Versuche über Ausdehnung ergaben die Formel :

$$V = 1 + 0{,}00063274t + 0{,}00001276321t^2 + 0{,}00000005027t^3.$$

Fuselalkohol. — Derselbe war mit der grössten Sorgfalt nach den Angaben von Dumas, Cahours und Balard gereinigt; sein Siedpunkt war 131°,8 unter einem Druck von 751,^{mm}26; er hat bei 0° das specifische Gewicht 0,82705; einer Temperatur von — 2,6° ausgesetzt, erleidet er keine merkliche Veränderung, weder in seiner Durchsichtigkeit, noch in seiner Leichtflüssigkeit.

Seine Zusammensetzung ist :

	beobachtet	berechnet nach der Formel $C_{10}\ H_{12}\ O_2$
Kohlenstoff	68,00	68,18
Wasserstoff	13,87	13,64
Sauerstoff	18,13	18,18.

Die Ausdehnung dieser Flüssigkeit zwischen — 15° und + 80° wird ausgedrückt durch die Formel :

$$V = 1+0{,}00089001t+0{,}00000065731^2+0{,}000000011845t^3.$$

Die Ausdehnung zwischen + 80° und + 131°,8 führt zu der Formel :

$$V = 1+0{,}00089885t+0{,}00000068741^2+0{,}000000010961^3.$$

Die folgende Tafel enthält die verschiedenen Temperaturen entsprechenden wahren und mittleren Ausdehnungscoefficienten derjenigen Flüssigkeiten, welche Pierre in der oben angeführten und in einer früheren *) Arbeit untersucht hat.

Substanzen.	Vergleichungstemperatur.	Wahrer Coefficient.			Mittlerer Coefficient.		
Holzgeist	— 35,0	0,001	109	738	0,001	141	901
»	0,0	0,001	185	570			
»	63,0	0,001	491	250	0,001	329	747
Fuselalkohol	0,0	0,000	890	011			
»	100,0	0,001	339	328	0,001	068	560
»	131,8	0,001	606	382	0,001	164	842
Alkohol	— 30,0	0,000	944	782	0,000	997	311
»	0,0	0,001	048	630			
»	78,3	0,001	347	576	0,001	195	509
Bromäthyl	— 30,0	0,001	290	277	0,001	269	422

*) Diese Annal. LVI. S. 139.

Substanzen.	Vergleichungstemperatur.	Trockner Coefficient.			Mittlerer Coefficient.		
Bromäthyl	0,0	0,001	337	628			
»	40,7	0,001	540	060	0,001	448	731
Brommethyl	0,0	0,001	415	206			
»	13,0	0,001	559	038	0,001	493	693
Jodäthyl	— 30,0	0,001	018	046	0,001	088	924
»	0,0	0,001	142	251			
»	70,0	0,001	480	311	0,001	263	687
Jodmethyl	— 35,0	0,001	085	098	0,001	164	759
»	0,0	0,001	199	591			
»	43,8	0,001	446	938	0,001	327	135
Butterholzäth.	0,0	0,001	239	896			
»	102,1	0,001	776	201	0,001	440	012
Butteräther	0,0	0,001	202	792			
»	119,0	0,001	534	408	0,001	439	571
Essigäther	— 40,0	0,001	029	108	0,001	142	608
»	0,0	0,001	258	496			
»	74,14	0,001	719	623	0,001	489	001
Essigholzäth.	— 30,0	0,001	132	859	0,001	232	491
»	0,0	0,001	295	954			
»	59,5	0,001	687	434	0,001	484	159

Es folgt hieraus, 1) dafs für alle Flüssigkeiten der mittlere Ausdehnungscoefficient sowohl, als der wahre mit der Temperatur wachsen, 2) dafs der wahre Ausdehnungscoefficient in Temperaturen über dem Eispunkt gröfser ist als der mittlere, während unter 0° das Umgekehrte Statt hat; 3) dafs der wahre Ausdehnungscoefficient rascher wächst, als der mittlere.

Die folgende Tafel giebt eine Uebersicht der Einwirkung der Wärme auf sämmtliche bis jetzt von Pierre untersuchten Flüssigkeiten. Das Volum der Flüssigkeiten bei ihrem Siedpunkte ist zur Einheit genommen und es sind die Veränderungen angegeben, welche diese Volumina bei gleichen Temperaturabständen von dem Siedpunkte erleiden.

Abstand vom Siedpunkte.	Holzgeist.	Alkohol.	Fusel-alkohol.	Essig-holzäther.	Essig-äther.	Butterholz-äther.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9931	0,9938	0,9932	0,9923	0,9922	0,9924
10	0,9863	0,9878	0,9865	0,9848	0,9846	0,9849
15	0,9796	0,9819	0,9800	0,9775	0,9772	0,9777
20	0,9732	0,9761	0,9737	0,9703	0,9700	0,9706
25	0,9669	0,9703	0,9676	0,9633	0,9629	0,9636
30	0,9608	0,9646	0,9617	0,9564	0,9559	0,9569
35	0,9547	0,9590	0,9559	0,9497	0,9491	0,9503
40	0,9488	0,9536	0,9503	0,9431	0,9424	0,9438
45	0,9430	0,9482	0,9448	0,9367	0,9359	0,9375
50	0,9373	0,9429	0,9394	0,9304	0,9295	0,9312
55	0,9316	0,9377	0,9342	0,9243	0,9233	0,9251
60	0,9260	0,9325	0,9292	0,9183	0,9172	0,9192
65	0,9206	0,9275	0,9241	0,9124	0,9112	0,9133
70		0,9225	0,9192	0,9065	0,9053	0,9075
75		0,9176	0,9145	0,9010	0,8996	0,9017
80		0,9128	0,9098	0,8955	0,8940	0,8961
85		0,9081	0,9053	0,8899	0,8886	0,8905
90		0,9034	0,9009	0,8843	0,8833	0,8850
95		0,8969	0,8966	0,8788	0,8781	0,8795
100		0,8945	0,8924		0,8730	0,8741
105		0,8899	0,8882		0,8681	0,8687
110		0,8856	0,8841		0,8633	0,8633
115			0,8801			0,8580
120			0,8761			0,8526
125			0,8722			0,8472
130			0,8683			0,8418
135			0,8644			
140			0,8606			
145			0,8568			
150						
155						
160						

Butteräther.	Jodäthyl.	Jodmethyl	Brommethyl.	Bromäthyl.	Salzäther.	Abstand vom Siedpunkte.
1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,000000	0
0,9933	0,9938	0,9934	0,9926	0,9925	0,992370	5
0,9865	0,9875	0,9863	0,9854	0,9853	0,984530	10
0,9795	0,9812	0,9796	0,9784	0,9782	0,977021	15
0,9724	0,9752	0,9733	0,9715	0,9713	0,969827	20
0,9552	0,9691	0,9672	0,9647	0,9643	0,962634	25
0,9583	0,9632	0,9612	0,9579	0,9580	0,955552	30
0,9515	0,9572	0,9552	0,9509	0,9516	0,948538	35
0,9446	0,9514	0,9494	0,9438	0,9452	0,941865	40
0,9378	0,9456	0,9437		0,9389		45
0,9313	0,9401	0,9381		0,9327		50
0,9248	0,9346	0,9326		0,9265		55
0,9185	0,9293	0,9272		0,9204		60
0,9124	0,9239	0,9218		0,9148		65
0,9065	0,9187	0,9163		0,9091		70
0,9007	0,9105	0,9108				75
0,8950	0,9084					80
0,8895	0,9034					85
0,8840	0,8984					90
0,8787	0,8935					95
0,8734	0,8887					100
0,8682						105
0,8630						110
0,8579						115
0,8527						120
0,8476						125
0,8424						130
0,8373						135
						140
						145
						150
						155
						160

Abstand vom Siedpunkt.	Chloracetyl.	Bromacetyl.	Chlorsilicium.	Bromsilicium.	Zinnchlorid.	Titanchlorid.
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
5	0,993229	0,994056	0,991277	0,995575	0,992952	0,994194
10	0,986610	0,988308	0,982831	0,990872	0,986047	0,988397
15	0,980059	0,982702	0,974791	0,986197	0,979286	0,982706
20	0,973833	0,977212	0,967158	0,981671	0,972663	0,977081
25	0,967653	0,971801	0,959631	0,976969	0,966173	0,971532
30	0,961604	0,966456	0,952517	0,972374	0,959732	0,966053
35	0,955680	0,961279	0,945665	0,967671	0,953566	0,960645
40	0,949854	0,956151	0,939049	0,962739	0,947453	0,955306
45	0,944157	0,951030	0,932638	0,957789	0,941455	0,950037
50	0,938579	0,945978	0,926407	0,952951	0,935553	0,944836
55	0,933080	0,940980	0,920327	0,948163	0,929760	0,939635
60	0,927671	0,936063	0,914366	0,943402	0,924067	0,934713
65	0,922344	0,931211	0,908502	0,938680	0,918466	0,929664
70	0,917091	0,926421	0,902744	0,933992	0,912956	0,924710
75	0,911907	0,921710	0,896944	0,929340	0,907530	0,919844
80	0,906784	0,917055	0,891194	0,924723	0,902182	0,915044
85	0,901715	0,912454	0,885427	0,920142	0,896918	0,910309
90	0,896691	0,907917	0,879613	0,915596	0,891691	0,905638
95	0,891710	0,903446	0,873726	0,911085	0,886566	0,901032
100	0,886760	0,899036		0,906608	0,881488	0,896485
105	0,881838	0,894686		0,902165	0,876464	0,892002
110	0,876935	0,890396		0,897756	0,871488	0,887582
115		0,886135		0,893386	0,866550	0,883222
120				0,889048	0,861669	0,878923
125				0,884742	0,856813	0,874684
130				0,880470	0,851988	0,870505
135				0,876222	0,847188	0,866383
140				0,872027	0,842424	0,862323
145				0,867856	0,837643	0,858319
150				0,863717		
155						
160						

Phosphorbromür.	Phosphorchlorür.	Arsenikchlorür.	Brom.	Schweflige Säure.	Schwefelsaures Aethyloxyd.	Abstand vom Siedpunkt.
1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0
0,995103	0,992876	0,994252	0,993936	0,996457	0,994299	5
0,990266	0,985971	0,988576	0,987981	0,987128	0,987627	10
0,985467	0,979272	0,982970	0,982146	0,979060	0,981006	15
0,980705	0,972567	0,977434	0,976428	0,971174	0,976297	20
0,975982	0,966444	0,971967	0,970822	0,969925	0,970600	25
0,971221	0,960290	0,966566	0,965287	0,964270	0,964811	30
0,966654	0,954294	0,961232	0,959875		0,959199	35
0,962050	0,948443	0,955961	0,954676		0,953586	40
0,957496	0,942725	0,950751	0,949538		0,948076	45
0,952975	0,937128	0,945611	0,944399		0,942637	50
0,948494	0,931640	0,940528	0,939334		0,937264	55
0,944052	0,926248	0,935504	0,934406		0,931959	60
0,939650	0,920941	0,930543	0,929562		0,926717	65
0,935288	0,915707	0,925638	0,924652		0,921537	70
0,930965	0,910531	0,920789			0,916427	75
0,926672	0,905403	0,915996			0,911375	80
0,922437	0,900311	0,911257			0,906383	85
0,918249	0,895243	0,906571			0,901454	90
0,914107	0,890185	0,901938			0,896583	95
0,910011	0,885129	0,897351			0,891779	100
0,905956	0,880063	0,892809			0,887045	105
0,901944	0,874958	0,888338			0,882318	110
0,897969	0,869803	0,883902			0,877671	115
					0,873075	120
					0,868546	125
					0,864063	130
					0,859638	135
					0,855252	140
					0,850920	145
					0,846638	150
					0,842403	155
					0,838214	160

Dieser Uebersicht zufolge zeigen eine sehr nahe gleiche Zusammenziehung vom Siedepunkte aus: 1) Fuselalkohol, Holzgeist und Alkohol; 2) Brom-Methyl und Brom-Aethyl; 3) Jod-Methyl und Jod-Aethyl; 4) Essigäther und Essigholzäther; 5) Butteräther und Butterholzäther.

In einer zweiten Versuchsreihe beabsichtigte Pierre auszumitteln, ob die mit der Temperaturabnahme vom Siedepunkte aus gleichmäfsig fortschreitende Zusammenziehung ähnlicher Verbindungen sich auf die Aethyl- und Methylreihe beschränke, oder ob dieselbe als allgemeines Gesetz zu betrachten sey und sich auf alle binären Verbindungen erstrecke, welche aus der Vereinigung eines gemeinschaftlichen einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheils mit isomorphen, einfachen oder zusammengesetzten Elementen entstehen. Es giebt nur wenige Gruppen zusammengesetzter Flüssigkeiten, welche aus einem *einfachen* gemeinschaftlichen und *einfachen isomorphen* Elementen bestehen. Pierre untersuchte die folgenden: 1) Phosphorchlorür und Phosphorbromür; 2) Phosphorchlorür und Arsenikchlorür; 3) Zinnchlorid und Titanchlorid; 4) Siliciumchlorür und Siliciumbromür.

Aus den zahlreichen Gruppen binärer Verbindungen aus einem gemeinschaftlich zusammengesetzten Element mit andern isomorphen Bestandtheilen, wählte Pierre die folgenden aus: 1) Aethylchlorür und Aethylbromür; 2) Aethylchlorür und Aethyljodür; 3) Aethylbromür und Aethyljodür; 4) Methylbromür und Methyljodür; 5) Elaïlchlorür (C_4 H_4 Cl_2) und Elaïlbromür (C_4 H_4 Br_2).

1) *Phosphorchlorür.* Es wurde auf die gewöhnliche Weise aus getrocknetem Material und in sorgfältig getrockneten Apparaten dargestellt, man liefs es 14 Tage lang über Phosphorstücken digeriren, indem man es von Zeit zu Zeit schüttelte, um den etwaigen Ueberschufs von Chlor wegzunehmen; alsdann destillirte man bei 0° das erstemal über Phosphorstücken, das zweitemal ohne dieselben.

Die erhaltene Flüssigkeit in Röhren eingeschmolzen, hat nach 18 Monaten noch nichts von ihrer Klarheit verloren; sie siedet bei 78°,34 unter einem Druck von 751mm,5 und wird bei einer Kälte von —35°,37 noch nicht fest; ihr specifisches Gewicht bei 0° ist 1,61616.

Die Ausdehnungsversuche erstrecken sich von + 35°,73 bis zu + 74°,9 und führen zu folgender Formel:

$$V = 1 + 0{,}00112862\,t + 0{,}0000008729\,t^2 + 0{,}000000017924\,t^3.$$

2) *Phosphorbromür.* Es wurde dargestellt, indem man reinen Bromdampf über trocknen Phosphor leitete und mehrere Tage über Phosphor digeriren liefs, um das überschüssige Brom zu entfernen. Nachdem man mehrmals destillirt, bis keine Spur eines Rückstandes übrig blieb, hatte man eine klare farblose Flüssigkeit, welche namentlich in feuchter Luft reichliche Dämpfe verbreitete.

Der Luft ausgesetzt oder auch in einer nicht vollkommen verschlossenen Flasche, färbt sich das Phosphorbromür nach und nach grüngelb und dann immer tiefer gelb. Es färbt die Haut braungelb, ebenso weifses Papier und der Flecken wird schwarz, sobald man das Papier dem Feuer nähert; es siedet bei 175°,3 unter einem Druck von 760mm,2; bei einer Kälte von — 13°,6 verliert es nichts von seiner Flüssigkeit und Klarheit; sein specifisches Gewicht bei 0° ist 2,92489; die Untersuchung seiner Ausdehnung von 22° bis 175° ergab folgende Resultate:

zwischen 0 und 100°:

$$V = 1 + 0{,}00084720\,t + 0{,}0000004367\,t^2 + 0{,}000000002528\,t^3;$$

zwischen 100° und 175°,3:

$$V = 1 + 0{,}00082427\,t + 0{,}0000009143\,t^2 + 0{,}000000000055\,t^3.$$

Von allen Substanzen, die Pierre untersuchte, hat das Phosphorbromür die regelmäfsigste Ausdehnung.

3) *Arsenikchlorür.* Es wurde dargestellt, indem man einen Strom ganz trocknen Chlors über Arsenikstücke leitete und die erhaltene Flüssigkeit mehrmals über Arsenikpulver destillirte, um

ihr jeden Ueberschufs von Chlor zu benehmen. Alle diese Operationen müssen in vollkommen trocknen Apparaten vorgenommen werden, die Flüssigkeit ist dann vollkommen klar und farblos und frei von der öligen Materie, welche gewöhnlich auf dem Arsenikchlorür schwimmt. Sie siedet bei 133°,81 unter einem Druck von 156^{mm},1 und wird bei — 29°,38 fest; ihr specifisches Gewicht bei 0° ist 2,20495. Die Ausdehnungsversuche gehen von — 15° bis + 130° und liefern das folgende Resultat:

$$V = 1 + 0{,}0009790731 + 0{,}0000009670\,t^2 + 0{,}0000000017771^3.$$

4) *Zinnchlorid.* Um dasselbe darzustellen, wurde ein Strom vollkommen trockenen Chlors über geschmolzenes Zinn geleitet und das flüssige Product, das sich bildet, in einer trockenen Vorlage aufgefangen. Dasselbe ist von überschüssigem Chlor gelb gefärbt, wird aber vollkommen farblos, wenn man es mehrmals über geschmolzenem Zinn und Zinnfeilspänen destillirt, sogleich nach der Darstellung mufs die Flüssigkeit in trockne Glasröhren eingeschmolzen werden; sie ist klar und durchsichtig, siedet bei 115°,4 unter einem Druck von 753,^{mm}1 und bleibt bei — 20° noch klar und flüssig; ihr specifisches Gewicht bei 0° ist 2,26712; ihre Ausdehnung wurde zwischen — 19° und + 112,5° untersucht. Die Resultate werden durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$V = 1 + 0{,}0011328\,0\,t + 0{,}0000009117\,t^2 + 0{,}0000000758\,9\,t^3.$$

5) *Titanchlorid.* Ein Strom trocknen Chlors wurde in einem rothglühenden Apparat über eine Mischung von Kohle- und Titanoxyd geleitet und das Product in einer kalten Vorlage aufgefangen. Um es zu entfernen und vollkommen von überschüssigem Chlor zu befreien, schüttelt man es zu wiederholten Malen mit Quecksilber, nimmt dann die reine Flüssigkeit ab und destillirt sie; das Product der Destillation ist vollkommen klar und farblos und verliert auch bei — 25° die Durchsichtigkeit nicht, wenn es ganz rein ist. Enthält die Flüssigkeit dagegen noch etwas freies aufgelöstes Chlor, so nimmt sie in niederer Tem-

peratur eine Trübung an, welche bei 0° übrigens vollständig wieder verschwindet.

Soll das Titanchlorid sich unverändert erhalten, so muſs es gleich nach der Darstellung in Glasröhren eingeschmolzen werden. Es siedet bei 136° unter einem Druck von 762mm,3; sein specifisches Gewicht bei 0° ist 1,76068. Die Ausdehnungsversuche erstrecken sich von — 62° bis + 134° und führen zu folgender Formel:

$$V = 1 + 0{,}000942569\,t + 0{,}0000013458\,t^2 + 0{,}0000000000888\,t^3.$$

6) *Kieselchlorür.* Diese Flüssigkeit wurde nach dem Verfahren von Ebelmen *) dargestellt. Nachdem sie durch Schütteln mit Quecksilber von überschüssigem Chlor befreit und destillirt worden war, war sie vollkommen klar, farblos und sehr leichtflüssig und rauchte bei Berührung mit der Luft. Sie siedet bei 59° unter einem Druck von 760mm,1; bei — 32,5° bleibt sie noch klar und flüssig; ihre Dichte bei 0° ist 1,52371. Die Ausdehnung, welche von — 32° bis + 58°,6 untersucht wurde, wird durch folgende Formel wieder gegeben:

$$V = 1 + 0{,}001394119\,t + 0{,}0000021841\,t^2 + 0{,}00000040864\,t^3.$$

7) *Kieselbromür.* Die Methode der Darstellung ist ganz ähnlich der des Kieselchlorürs, die erhaltene Flüssigkeit wird mit Schütteln durch Quecksilber vom überflüssigen Brom befreit und destillirt; sie ist alsdann farblos und klar und raucht an der Luft, jedoch etwas weniger, als Chlorür bei derselben Temperatur. Es siedet bei 153°,36 unter einem Druck von 762,5mm. Bei einer Kälte von — 12° bis — 13° wird das Bromsilicium fest, in weifsen, undurchsichtigen, perlmutterartigen Schuppen, welche etwa 8% dichter sind, als die Flüssigkeit und daher in derselben untersinken. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0° ist 2,8128; der Luft ausgesetzt oder in schlecht verschlossenen Röhren aufbewahrt, färbt sich die Flüssigkeit mehr

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 16, pag. 142.

und mehr gelb in Folge einer theilweisen Zersetzung und es setzt sich Kieselerde in Flocken ab. Die Ausdehnung zwischen 8° und 149° wird durch die folgende Formel vorgestellt:

$V = 1 + 0{,}000952572\,t + 0{,}0000007567\,t^2 + 0{,}000000000292\,t^3$.

Die Regelmäfsigkeit in der Ausdehnung des Bromsiliciums ist noch auffallender, wie die des Phosphorbromürs. In einem Temperaturintervall von 120° beträgt die gröfste Abweichung von der Regelmäfsigkeit nicht mehr als 0,0013.

Wie die Zusammenstellung S. 166 zeigt, findet eine gleiche Zusammenziehung vom Siedpunkte aus für binäre Verbindungen von einfachen Körpern mit einfachen isomorphen Elementen nicht Statt.

Gehen wir nun zur Betrachtung der zweiten Klasse von binären Verbindungen, welche aus zusammengesetzten Elementen bestehen, über. Wie man auch die Constitution der Wasserstoffsäure-Aether betrachten möge, so ist klar, dafs das Chlor, Brom und Jod auf gleiche Weise in die Bildung des Salzäthers, des Brom- und Jodäthers, und ebenso in die Bildung des Brom- und Jodholzäthers eingehen. Ebenso ist man darüber einverstanden, dafs Chlor und Brom in dem Chloracetyl und Bromacetyl dieselbe moleculare Rolle spielen, welche Ansicht man auch sonst über die Zusammensetzungen dieser Flüssigkeiten haben möge.

Chloracetyl oder Chlorelail. Um diesen Körper zu erhalten, liefs man unter dem Einflufs des Tageslichtes in einen grofsen Ballon Chlor in einzelnen Blasen in einen Ueberschufs von ölbildendem Gase treten; das verdichtete Product wurde durch eine Wasserschichte der weiteren Einwirkung des Chlors entzogen. Nachdem dasselbe in einer grofsen Wassermasse gewaschen worden war, wurde es mit concentrirter Schwefelsäure zu wiederholten Malen stark geschüttelt und destillirt, so oft bis die Schwefelsäure keine merkliche Färbung mehr zeigte; es wurde dann über ätzendem Kalk, dann nochmals über Schwefelsäure destillirt, wieder mit Wasser gewaschen und zuletzt drei-

mal über geglühtem Chlorcalcium rectificirt. Die Flüssigkeit ist alsdann klar und farblos, hat einen brennenden süfsen Geschmack und einen angenehmen ätherischen Geruch; sie siedet bei 84°,92 unter einem Druck von 761mm,88; bei einer Kälte von — 25° verliert sie ihre Klarheit und Flüssigkeit nicht, ihr specifisches Gewicht bei 0° ist 1,28034. Die Analyse gab das folgende Resultat:

	beobachtet			berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	$C_4 H_4 Cl_6$
Kohlenstoff	„	„	24,16	24,26
Wasserstoff	„	„	4,05	4,05
Chlor	71,54	71,56	„	71,69.

Das Resultat der Ausdehnungsversuche zwischen — 23 und + 84° ist:

$$V = 1 + 0{,}001118932\,t + 0{,}0000010469\,t^2 + 0{,}000000010342\,t^3.$$

Bromacetyl oder Bromelaïl. Die Darstellung ist ganz ähnlich der des Chloracetyls; man erhält sehr leicht eine vollkommen klare Flüssigkeit, welche, mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, sich nicht verändert und durch die Wärme nicht leicht zersetzt wird; Geschmack und Geruch sind ähnlich wie bei Chloracetyl. Die Flüssigkeit siedet bei 132°,6 unter einem Druck von 756mm,9; bei + 13°,1 wird sie fest, als weifse, dem Kampher ähnliche Masse, welche etwa 4% dichter ist, als die Flüssigkeit; das specifische Gewicht der letztern bei 20°,79 ist 2,16292. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

	beobachtet		berechnet nach der Formel
	I.	II.	$C_4 H_4 Br_2$
Kohlenstoff	„	12,59	12,76
Wasserstoff	„	2,26	2,13
Brom	84,86	„	85,11.

Die Ausdehnung wurde zwischen 20° und 132,5° untersucht. Das Resultat wird, wenn man das Volum bei 20°,09 zur Einheit nimmt und unter t die Temperaturabstände von diesem

Anfangspunkte versteht, durch die folgenden Formeln wiedergegeben. Zwischen 20°,09 und 100°,16 :

$V = 1 + 0{,}000952696\,t + 0{,}0000013165\,t^2 + 0{,}000000001063\,t^3$

und zwischen 100°,16 und 132°,6 :

$V = 1 + 0{,}001016766\,t - 0{,}0000001022\,t^2 + 0{,}000000008788\,t^3$.

Brom. Dieser Körper ist aufser dem Quecksilber das einzige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur den tropfbarflüssigen Zustand behauptet. Diese Eigenschaft und der Umstand, dafs das Brom in eine grofse Menge flüssiger Aetherverbindungen eingeht, verleihen dem Studium der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers ein besonderes Interesse. Um denselben ganz rein zu erhalten, wurde er auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt.

Erstes Verfahren: Es wurde käufliches Brom mit vollkommen chlorfreiem Manganhyperoxyd, bei einer Temperatur von 80—90° destillirt. Das Product wurde mit viel Wasser gewaschen und noch zweimal demselben Verfahren unterworfen, alsdann aber dreimal über geglühtem Chlorcalcium destillirt und in ganz trocknen Vorlagen aufgefangen.

Da der Siedepunkt des auf diese Weise dargestellten Broms 63°,04 unter einem Druck von 760^{mm},08 zu stark von den anfänglich angenommenem Siedepunkt abwich, so verwandelte Pierre die eine Hälfte seines erhaltenen Products mit Hülfe einer concentrirten, ganz chlorfreien, Kalilösung in bromsaures Kali und Bromkalium. Das bromsaure Kali ward durch vier aufeinander folgende Krystallisationen gereinigt, indem die Krystalle jedesmal durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit wurden. Nachdem das Salz durch die Hitze in Bromkalium verwandelt war, ward es mit Hülfe ganz reiner Schwefelsäure und chlorfreien Manganhyperoxyds zerlegt.

Das so erhaltene Brom wurde mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet, wie bei dem ersten Verfahren. Sein

Siedepunkt lag bei 63° unter einem Druck von 760mm,02. Die beiden Reinigungsmethoden hatten also genau dasselbe Product geliefert; dasselbe ward gleich nach der Darstellung in trockne Röhren eingeschmolzen.

Sein specifisches Gewicht bei 0° ist 3,18718; bei einer Kälte von — 7°,5 bis — 8° wird es fest, ebenso plötzlich wie das Eis, ohne vorher in einen zähflüssigen Zustand übergegangen zu seyn; die Verminderung des Volums beträgt dabei mehr als 6%. Die Ausdehnung zwischen — 7° und + 60° führt zu der folgenden Form:

$$V = 1 + 0{,}001038186\,t + 0{,}0000017114\,t^2 + 0{,}000000005447\,t^3.$$

Zur leichteren Uebersicht sind in der folgenden Tabelle die wahren und mittleren Ausdehnungscoefficienten der hier behandelten Flüssigkeiten für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Substanzen.	Vergleichungs-Temperatur.	Wahrer Coefficient.	Mittlerer Coefficient.
Phosphorchlorür . . .	0°,0	0,001128619	
„ . . .	78,34	0,001589242	0,001307358
Phosphorbromür . . .	0°,0	0,000847205	
„ . . .	100,0	0,001008780	0,000916249
„ . . .	175,3	0,001149896	0,000986237
Arsenikchlorür . . .	— 30°,0	0,000925854	0,000951664
„ . . .	0,0	0,000979073	
„ . . .	133,81	0,001333299	0,001140338
Zinnchlorid	— 25,0	0,001101490	0,001113945
„	0,0	0,001132801	
„	115,4	0,001647378	0,001338953
Titanchlorid	— 25,0	0,000876944	0,000909479
„	0,0	0,000942569	
„	136,0	0,000357899	0,001142034
Kieselchlorür	— 40,0	0,001272135	0,001272094
„	0,0	0,001294119	
„	59,0	0,001978592	0,001563537
Kieselbromür	0,0	0,000952572	
„	100,0	0,001112682	0,001031167

Substanzen.	Vergleichungs-Temperatur.	Wahrer Coefficient.	Mittlerer Coefficient.
Kieselbromür	153,36	0,001205180	0,001053126
Chloracetyl	— 30,0	0,001084043	0,001096836
„	0,0	0,001118932	
„	84,92	0,001530055	0,001282410
Bromacetyl	20,09	0,000952696	
„	100,0	0,001182181	0,001064922
„	132,6	0,001453206	0,001117913
Brom	— 7,0	0,001016027	0,000970234
„	0,0	0,001038186	
„	63,0	0,001318677	0,001167673
Schweflige Säure . . .	— 8,0	0,001810947	0,001737142
„ „ . . .	— 25,85	0,001496377	
Schwefligs. Aethyloxyd .	9,0	0,000990479	
„ „ .	100,0	0,001257739	0,001157912
„ „ .	160,3	0,001461725	0,001205933

Es gelten für diese Versuchsreihen ganz dieselben Bemerkungen, welche für die erste Reihe S. 163 gemacht worden sind. Aufserdem ergibt sich aus den vorstehenden Versuchen und insbesondere aus den Tafeln S. 166 und 167 noch Folgendes:

1) Im Allgemeinen ziehen sich zwei Flüssigkeiten, welche einen gemeinschaftlichen Bestandtheil und als zweiten Bestandtheil isomorphe Elemente enthalten, von ihrem Siedepunkte aus in ungleichem Verhältnifs zusammen und zwar sind die Verschiedenheiten viel zu grofs, als dafs man sie blofsen Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte.

2) Die Ungleichheit der Zusammenziehung wächst immer in demselben Sinne für jede Flüssigkeitsgruppe in dem Mafse, wie man sich von den Siedepunktstemperaturen entfernt.

3) Diese Verschiedenheit erreicht mitunter eine sehr merkliche Gröfse; sie ist z. B. in der Gruppe des Brom- und Chlorsiliciums gleich der Hälfte des Ausdehnungswerthes der einen dieser beiden Flüssigkeiten.

4) Man bemerkt, dafs in jeder Gruppe diejenige Flüssigkeit sich am meisten ausdehnt, welche den niedrigsten Siedepunkt hat. Diese Bemerkung würde aber nicht mehr richtig seyn, wenn man Flüssigkeiten aus verschiedenen Gruppen mit einander vergleichen wollte.

Die Vergleichung der hauptsächlichen physikalischen Eigenschaften der wasserfreien Sauerstoffsäuren mit denjenigen der Aetherarten, welche sie bilden, würde ohne Zweifel in mehrfacher Hinsicht von Interesse seyn; allein unglücklicherweise machen die engen Grenzen, zwischen welchen jene Säuren tropfbar-flüssig sind und die Temperaturen, auf welche jene Grenzen fallen, die Untersuchung jener Säuren äufserst schwierig. Pierre hat sich vorläufig darauf beschränkt, die schweflige Säure und das schwefelsaure Aethyloxyd zu studiren.

Schweflige Säure. Dieselbe wurde aus reiner und concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber dargestellt. Das Gas ging durch einen mit Wasser gefüllten Waschapparat und mehrere mit concentrirter Schwefelsäure und gesäuerten Bimssteinstücken gefüllte Trockenröhren und wurde endlich in einer angeschmolzenen Vorlage aufgefangen, die vorher scharf getrocknet und mit einer Kältemischung von Schnee und krystallisirtem Chlorcalcium umgeben war.

Die so erhaltene tropfbar-flüssige, schweflige Säure ist eine vollkommen klare, sehr bewegliche Flüssigkeit; sie siedet bei — 8° unter einem Druck von 759mm,18; ihr specifisches Gewicht bei — 20°,48 ist: 1,4911. Die Ausdehnungsversuche zwischen — 9° und — 25° führten zu der folgenden Formel:

$V = 1 + 0{,}001496378\,t + 0{,}0000223375\,t^2 - 0{,}000000495759\,t^3$,

wenn man das Volum bei 25°,85 zur Einheit nimmt und unter t die Temperaturabstände von diesem Anfangspunkte versteht. Diese Formel gibt zwar ein Maximum der Dichte zwischen — 55° und — 56°; allein diefs Resultat ist ohne Werth, weil jene Temperatur weit aufser den Grenzen der Beobachtungen liegt.

Schwefligsaurer Aether. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung dieser Flüssigkeit:

	beobachtet	berechnet nach der Formel $C_4 H_5 O_3 S$
Kohlenstoff	34,46	34,77
Wasserstoff	7,62	7,28
Sauerstoff	34,84	34,77
Schwefel	23,08	23,18.

Dieser Aether siedet bei 160°,3 unter einem Druck von 763mm,76; er bleibt bei — 13° noch flüssig, sein specifisches Gewicht bei 0° ist: 1,10634. Die Ausdehnungsversuche, welche zwischen 10° und 160° angestellt wurden, ergaben die folgende Formel:

$$V = 1 + 0{,}000993479\, t + 0{,}0000010904\, t^2 + 0{,}000000001539\, t^3$$

Vergleicht man die oben zusammengestellte Zusammenziehung der schwefligen Säure und ihres Aethers vom Siedepunkt an abwärts, so findet man die der ersteren bedeutend stärker. Für ein Temperaturintervall von 22° ist das Verhältnifs der Zusammenziehung beider Flüssigkeiten sehr nahe wie 11 : 8, für ein Temperaturintervall von 11° etwa wie 10 : 7 und für ein Temperaturintervall von 7° wie 12 : 8.

Vergleicht man die spec. Volumen dieser Flüssigkeiten bei ihren Siedetemperaturen, so findet man:

das spec. Volum des schwefelsauren Aethers 931,5,

das der schwefligen Säure . . . . . 274,8.

Der Unterschied = 656,7 weicht nur um acht Einheiten von dem spec. Volum des Aethers ab, welches Pierre durch directe Versuche = 664,8 gefunden hat.

Die Summe der spec. Volumen der Bestandtheile gibt also hier das Volum der Verbindung.

Ueber latente Schmelzwärme, Schmelzpunkte und Gefrierpunkte.

Person *) hat die latente Schmelzwärme von dreizehn Körpern, sowie die specifische Wärme derselben im geschmolzenen Zustande gemessen. Die Resultate sind die folgenden:

Latente Schmelzwärme.

Substanzen.	Schmelzpunkt.	Latente Wärme für die Gewichts-Einheit.
Zinn	235 C.	14,3
Wismuth	270	12,4
Blei	332	5,15
Zink	423	27,46
d'Arcet's Legirung $Pb_2 Sn_2 Bi_3$	96	5,96
Leichtflüssige Legirung $PbSn_2Bi$	145	7,63
Phosphor	44,2	5,034
Schwefel	115	9,368
Salpetersaures Natron	310,5	62,98
Salpetersaures Kali	339	47,371
Phosphors. Natron $P_2O_5 . 2NaO . 24H_2O$	36,4	54,65
Chlorcalcium $Cl_2Ca . 6H_2O$	28,5	45,79
Bienenwachs (gelbes)	62,0	43,51

Specifische Wärme.

Substanzen.	Temperaturen, zwischen denen die spec. Wärme bestimmt wurde.	Specifische Wärme.
Zinn	340° und 240° C.	0,061
Wismuth	370 » 280	0,035
Blei	440 » 340	0,039
d'Arcet's Legirung $PbSn_2B_3$	300 » 136	0,036
dito dito	136 » 107	0,047
dito dito	80 » 14	0,060
dito dito	50 » 12	0,049
Leichtflüssige Legirung $PbSn_2Bi$	330 » 143	0,046
Phosphor	100 » 50	0,2045
Schwefel	147 » 120	0,234

*) Pogg. Ann. Bd. 70. S. 300. Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 21. pag. 295.

Specifische Wärme.

Substanzen.	Temperaturen, zwischen denen die spec. Wärme bestimmt wurde.	Specifische Wärme.
Salpetersaures Natron	430 und 330	0,413
Salpetersaures Kali	435 „ 350	0,33186
Phosphors. Natron $P_2O_5.2NaO.24H_2O$	79 „ 44	0,758
dito dito	2 „ — 20	0,454
Chlorcalcium $Cl_2Ca.6H_2O$ . . .	127 „ 100	0,519
dito dito . . .	100 „ 60	0,628
dito dito . . .	60 „ 31	0,358
dito dito . . .	28 „ 4	0,647
dito dito . . .	2 „ — 20	0,406
Bienenwachs (gelbes)	102 „ 66	0,54
dito dito	58 „ 42	0,72
dito dito	42 „ 26	0,79
dito dito	26 „ 6	0,52
dito dito	2 „ — 20	0,39
Eis	0 „ — 30	0,504

Die latente Schmelzwärme l dieser Körper läfst sich durch die Formel :

$$(160 + t)\ \delta = l,$$

worin t die Schmelztemperatur in Celsius'schen Graden $\delta = C - c$ den Unterschied der specifischen Wärme im starren (= c) und flüssigen Zustand (= C) bezeichnen. Man hat z. B. :

Substanz.	Schmelzpunkt.	Specifische Wärme im festen Zustand.	Specifische Wärme im flüssigen Zustand.	Latente Wärme. beobachtet	Latente Wärme. berechnet
Wasser . . .	0°	0,504	1,0000	79,25	79,20
Phosphor . .	44,2	0,1788	0,2045	5,034	5,243
Schwefel . . .	115	0,20295	0,234	9,368	9,350
Salpeters. Natron	310,5	0,27821	0,413	62,975	63,4
„ Kali .	339	0,23875	0,33186	47,371	46,462

Die obige Gleichung sagt, dafs, *um die latente Wärme zu erhalten, der Unterschied der beiden specifischen Wärmen so oft genommen werden mufs, als Grade zwischen — 160° und der Schmelztemperatur liegen.*

Person hält es hiernach auch für wahrscheinlich, dafs — 160° den absoluten Nullpunkt der Wärme angebe, weil man sonst annehmen müsse, dafs der Unterschied zwischen der specifischen Wärme im starren und flüssigen Zustand für alle Körper unter — 160° gleich Null werde.

Auf die Metalle ist die oben gegebene Formel nicht anwendbar, indem für diese Körper δ fast gleich Null ist. Person glaubt aber, dafs die specifische Wärme der flüssigen Metalle ($= C$), wofern man sie unter ihrem Schmelzpunkt in diesem Zustand erhalten könnte, bedeutend gröfser ausfallen würde als über dem Schmelzpunkt, und dafs man somit auch für $\delta = C - c$ einen bedeutenderen Werth finden würde.

Nach Person soll man die latente Schmelzwärme nicht als eine constante Gröfse, sondern ähnlich, wie die latente Verdampfungswärme, mit *der Temperatur veränderlich* betrachten. So braucht 1 Kilogramm Eis von — 20°, um auf 0° zu kommen 10 Wärmeeinheiten, um zu schmelzen noch 79,2, im Ganzen also 89,2. Erkältet man Wasser von 0° auf — 20°, ohne dafs es gefriert, so hat es, da sich nach Person's Versuchen die specifische Wärme des Wassers unter 0° nicht merklich ändert, 20 Wärmeeinheiten verloren. Es müfste demnach beim Gefrieren nur noch 89,2 — 20 = 69,2 Einheiten entbinden.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, berechnet Person*) die latente Wärme von Legirungen. d'Arcet's leichtflüssige Legirung besteht aus 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, (was genau der Formel $Bi_8\ Pb_5\ Sn_3$ entspricht) und hat bei 96° C. einen scharf begrenzten Erstarrungspunkt. Berechnet man die Schmelzwärme aus der Zusammensetzung und unter der Annahme, dafs sie eine constante Gröfse sey, so findet man 10,4 Wärmeeinheiten. Der Versuch giebt 6 Einheiten und dieser geringere Werth erklärt sich daraus, dafs sämmtliche, in der Legirung

*) Pogg. Ann. Bd. 70, pag. 388.

enthaltene, Metalle bei einer Temperatur flüssig werden, die weit unter ihrem Schmelzpunkte liegt. Aus den Gleichungen: $(160+235)\delta = 14{,}3$; $(160+270)\delta = 12{,}4$; $(160+332)\delta = 5{,}15$ ergeben sich die Werthe von δ für Zinn = 0,0362, für Wismuth = 0,0288, für Blei = 0,01046 und demnach die Schmelzwärme bei 96° C. für Zinn = 9,3, für Wismuth = 7,382, für Blei = 2,7. Nimmt man diese drei Zahlen proportional den in der Legirung vorkommenden Mengen der drei Metalle, so erhält man die Schmelzwärme 6,3, welche mit der beobachteten nahe genug übereinstimmt. —

Desains*) hat den Schmelzpunkt des Phosphors 44°,2 gefunden. Wenn er den flüssigen Phosphor, ohne ihn umzurühren, erkalten liefs, so sank seine Temperatur selbst bis auf 22°, ohne dafs er fest wurde; erstarrte er dann, so erwärmte er sich gleichzeitig bis etwa 40°. Desains verglich die Zeiten, in welchen sich der feste und flüssige Phosphor um eine gleiche Anzahl von Graden abkühlten, und da er dieselben gleich fand, so schlofs er daraus, dafs der Phosphor im festen und flüssigen Zustande gleiche spec. Wärme habe, ein Resultat, welches dem Person's gänzlich widerspricht. Desains bestimmte die specifische Wärme des Phosphors nach der Erkaltungs- und nach der Mengungsmethode und berechnete mit Zugrundlegung der gefundenen Werthe die latente Wärme des Phosphors aus der Wärmewirkung desselben in einem Temperaturintervall innerhalb dessen er seinen Aggregatzustand ändert. Er fand:

	nach der Mengungsmethode zwischen 0 und 100°	nach der Erkaltungsmethode zwischen 26° und 50°
Specif. Wärme	0,194	0,20
Latente Wärme	5,06	5,4. —

Namentlich in Beziehung auf die neueren Arbeiten Person's theilt Poggendorff **) eine briefliche Notiz des verstorbenen

*) Compt. rend. Tom. 23, pag. 149.

**) Pogg. Ann. Bd. 71, pag. 460.

Rudberg aus dem Jahr 1839 mit, welche einige Andeutungen über Gesetzmäfsigkeiten enthält, welche die in Metallgemischen enthaltenen Wärmemengen zeigen. Ein erster Satz heifst: in einer Legirung von zwei Metallen, deren Abkühlung regelmäfsig geschieht, d. h. in einer chemischen Legirung, enthält jedes der Metalle vom Schmelzpunkt der Legirung an, bis zu seinem eignen Schmelzpunkt, gleichviel Wärme. Bezeichnen demnach M, M' die Gewichte der Metalle; c, c' ihre specifische Wärme, welche hier als constant betrachtet werden; t, t' ihre Schmelzpunkte und T den Schmelzpunkt der Legirung, so ist:

$$Mc\,(t - T) = M'c'\,(t' - T),$$

oder insofern das Gesetz von Dulong in Beziehung der Atomgewichte und specifischen Wärme streng richtig ist:

$$t - T = n\,(t' - T) \quad (C),$$

wo n die Anzahl der Atome eines Bestandtheils bedeutet, welche mit einem Atom des andern Bestandtheils verbunden ist.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dafs n nur bei den Metallen, bei denen das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht geradezu 37,632 ist, die Atomanzahl ausdrückt, bei den anderen Metallen aber, bei welchen die spec. Wärme mit einer einfachen Zahl r multiplicirt werden mufs, z. B. beim Wismuth und Kadmium, auch diese Zahl als Factor mit enthält.

Als Beispiele dienen:

1) Zinnblei, $Sn_3\,Pb$.

Schmelzpunkt des Sn	= 228°,5;	des Pb = 326°,0
» der Legir.	= 182°,5;	= 182°,5
	46°,0	143°,5.

Nach der Gleichung (C) sollte seyn: $3 \times 46°,0 = 143°,5$.

2) Zinnwismuth, Sn Bi.

Schmelzpunkt des Sn	= 228°,5;	des Bi = 268°,3
» der Legir.	= 136°,4	= 136°,4
	92°,1	131°,9.

Da bei Wismuth die spec. Wärme nur $^2/_3$ von dem ist,

was sie nach dem Dulong'schen Gesetz seyn sollte, so hat man nach der Gleichung (C): $92°,1 = \frac{2}{3} \times 131°,9$.

3) Zinnkadmium, Sn_2 Cd.

Schmelzpunkt des Sn = 228°,5; des Cd = 320°,0

" der Legir. = 173°,75 = 173°,75

54°,75 146°,25.

Auch hier mufs der Factor $\frac{2}{3}$ eintreten, also hätte man nach Gleichung (C): $54°,75 = \frac{2}{3} . 146°,25$.

4) Wismuthkadmium, Bi_2 Cd_3.

Schmelzpunkt des Bi = 268°,3; des Cd = 320°,0

" der Legir. = 146,3 = 146,3

122,0 173,7.

Nach Gleichung (C) hätte man: $\frac{2}{3} \times 3 \times 122,0 = \frac{2}{5} \times 2 \times 173°,7$.

5) Wismuthblei, Bi_2 Pb.

Schmelzpunkt des Bi = 268°,3; des Pb = 326°,0

" der Legir. = 125,3 = 125,3

143,0 200°,7.

Nach Gleichung (C) wäre: $\frac{2}{3} . 2 . 143,0 = 200,7$.

Die Uebereinstimmung kann darum nicht vollkommen seyn, weil die Quecksilberthermometer nicht wahre Temperaturen angeben, und die specifischen Wärmen etwas veränderlich sind.

Der zweite Satz sagt: in einer ternären Legirung scheint die Summe der Wärmemengen der electropositiven Metalle gleich zu seyn der Wärmemenge des electronegativen Metalls. So ist z. B. für die von Svanberg untersuchte ternäre Legirung Zinn-Zink-Blei ($Zn + Pb_2 + Sn_6$), der Schmelzpunkt:

des Zinks = 400°,0, d. Blei's = 326°,0, d. Zinns = 228°,5

der Legir. = 168,0 = 168,0 = 168,0

232,0 158,0 60,5

und angenähert ist: $232,0 + 2 . 158,0 = 9 . 60,5$.

Gefrieren des Wassers unter der Luftpumpe. — Smith *) giebt an, dafs man Wasser unter der Luftpumpe auch ohne Hülfe concentrirter Schwefelsäure zum Gefrieren bringen könne. Man gieſst zu diesem Ende etwas Wasser in ein Uhrglas, welches auf der Aufsenseite über einer Oellampe, mit einer dichten Rufsschichte überzogen worden ist; statt des Uhrglases kann man auch einen Kork nehmen, der am einen Ende ausgehöhlt und darauf verkohlt und berufst wurde. 20 Grm. Wasser von 73° F. gefroren darin innerhalb 4 Minuten. Um noch gröfsere Mengen von Wasser zum Gefrieren zu bringen, kann man eine Porzellanschale über einer Oellampe berufsen, dann etwas Terpenthinöl in dieselbe gieſsen und nachdem es sich gehörig ausgebreitet hat, den Rest durch Erwärmung vertreiben. Wiederholt man das Berufsen und die Behandlung mit Terpenthinöl noch zweimal, und gieſst 2 Unzen Wasser in die so zubereitete Schale, so gefriert es unter der Glocke der Luftpumpe in wenigen Minuten, nachdem ein heftiges Sieden vorangegangen ist.

Gefrieren des Quecksilbers in einem rothglühenden Tiegel. — Faraday **) hat Quecksilber in einem rothglühenden Platintiegel dadurch zum Gefrieren gebracht, dafs er in denselben zuerst Aether, darauf starre Kohlensäure schüttete und in das im sphäroidalen Zustande befindliche Gemenge eine Metallschale mit etwa 31 Grm. Quecksilber tauchte. Innerhalb 2 bis 3 Sekunden war dasselbe erstarrt.

Ueber Sieden, Verdunsten und latente Wärme der Dämpfe.

Im 56. Bande dieser Annalen Seite 177 ist das von Person gefundene Gesetz mitgetheilt worden, dafs die Verdampfungswärme der Atome in der Ordnung der Siedepunkte

*) Pogg. Ann. Bd. LXX. S. 174 nach Silliman, Journ. of Science Vol. I. p. 265.

**) Ann. de chim. et de phys. Tom. XIX. p. 383.

stehen. Neuerdings theilt Person *) eine Zusammenstellung von neuen Bestimmungen latenter Wärme mit, welche Favre und Silbermann der Academie vorgelegt haben.

Substanzen.	Zusammensetzung.	Siedpunkt.	Latente Wärme: Atomgewicht.	Latente Wärme: Gewichtseinheit.
Aether	C_4 H_5 O	35°,6 C.	421,3	91,1
Holzgeist	C H_2 O	66 ,5	527,7	263,8
Essigäther	C_4 H_4 O_2	74 ,0	582,0	105,8
Alkohol	C_2 H_6 O	78 ,4	598,8	208,3
Buttersaures Methylen	C_5 H_5 O_2	93 ,0 ?	556,5	87,3
Wasser	H O	100	603,0	536,0
Ameisensäure . . .	C_2 H_2 O_4	100 ,0	694,0	120,7
Baldrianäther . . .	C_{10} H_{11} O	113 ,0	685,0	69,4
Essigsäure	C_2 H_2 O_2	120 ,0	382,0	101,9
Baldrianalkohol . . .	C_5 H_6 O	132 ,0	606,8	121,4
Terpenthinöl . . .	C_{20} H_{16}	156 ,0	584,0	68,7
Tereben	C_{20} H_{16}	156 ,0	571,0	67,2
Citronenöl	C_{20} H_{16}	165 ,0	595,0	70,0
Buttersäure	C_4 H_4 O_2	164 ,0	632,0	114,9
Baldriansäure . . .	C_5 H_5 O_2	175 ,0	660,0	103,5
Kohlenwasserstoff . .	C_{12} H_{12}	198 ,0	629,0	59,9
Kohlenwasserstoff . .	C_{15} H_{15}	255 ,0	783,0	59,7
Aethalalkohol . . .	C_{16} H_{17} O	360 ,0 ?	884,0	58,4

Diese Tafel bestätigt zwar im Allgemeinen das Gesetz Person's, sie enthält indessen auch einige Ausnahmen, welche einer Erklärung bedürfen. Eine sehr bedeutende Abweichung zeigt die Essigsäure. Da jedoch die Dichte dieser Säure beim Siedepunkte eine solche ist **), dafs das ganze Atomgewicht anstatt 4 Volumen, nur etwa 2,5 entspricht, so wird die 2 Volumen entsprechende latente Wärme = 611, wodurch die Anomalie zum gröfsten Theil verschwindet. Aehnliche Berichtigungen sind ohne Zweifel auf andere Substanzen anwendbar. Für die Buttersäure z. B., welche bei 164° siedet, scheint die latente

*) Compt. rend. Tom. XXIII. p. 524. Pogg. Ann. Bd. LXX. p. 386.

**) Diese Annalen Bd LX. S. 156.

Wärme 632 etwas zu klein zu seyn; allein die Dichte ihres Dampfes wird auch gröfser gefunden, als die Rechnung angiebt. Aehnlich mag es sich mit buttersauren Methylen verhalten. Bei der Ameisensäure reicht die Annahme eines Gehalts von 3 pC. Wasser hin, um den beobachteten Ueberschufs der latenten Wärme zu erklären. —

Regnault *) beschreibt ein neues Hygrometer, welches zwar einem von Majocchi angegebenen Apparate ähnlich ist, aber doch einige Vorzüge vor demselben besitzt. Es besteht aus einem Glasballon von 800c.c. Inhalt und sehr dünnen Wänden. Er hat drei durch Hähne verschliefsbare Mündungen, die eine führt zu einem Aspirator, die zweite zu einem offenen Quecksilbermanometer, durch die dritte endlich tritt die umgebende atmosphärische Luft ein, wenn der Aspirator wirkt; ist diefs geschehen und hat man die Temperatur der Luft beobachtet, so läfst man durch jene dritte Oeffnung etwas destillirtes Wasser in den Ballon treten und schliefst dann die Hähne, so dafs der Ballon nur noch mit dem Manometer in Verbindung steht.

Nachdem sich die Luft mit Wasserdampf gesättigt hat, gieſst man Quecksilber in den offenen Schenkel des Manometers, um den Quecksilberspiegel im zweiten Schenkel zunächst dem Ballon wieder auf den vorigen Stand zurück zu führen, alsdann beobachtet man den Niveauunterschied beider Quecksilbersäulen. Diefs Verfahren hat indessen den Mangel, dafs während der Ballon sich mit Wasserdampf sättigt, die Temperatur der umgebenden Luft sich merklich geändert haben kann. —

Farey **) theilt einige Versuche mit, welche Southern, ein in der Maschinenfabrik Watts thätiger Mathematiker, über latente Wärme und Spannkraft des Wasserdampfs im Jahre 1814

*) Ann. de chim. et de phys. Tom. XIX. p. 84.

**) Philos. Mag. Vol. XXX. p. 113.

angestellt hat. Southern fand in 6 Versuchen für die latente Wärme des Wasserdampfs die Werthe 928, 974, 961, 942, 942 und 950 nach der Fahrenheit'schen Scale. Man erhält hieraus im Mittel den Werth 527 in Celsius'schen Graden. Die Resultate in Beziehung der Spannkraft, welche jetzt noch Interesse haben, sind folgende :

Atmosphäre	Druck in engl. Zollen Quecksilber.	Temperatur; C.
1	29,8	100
2	59,6	121,25
4	119,2	145,2
8	238,4	173,1. —

Melloni*) hat einige Versuche angestellt, um die Theorie der Thaubildung von Wells aufs Neue zu stützen und namentlich die Behauptungen zu beseitigen, dafs der Thau von oben herabfalle, oder von unten aufsteige und dafs das Nichtbethauen der Metallflächen von einer eigenthümlichen Abstofsung der Metalle gegen den Wasserdampf herrühre.

Die Behälter dreier Thermometer wurden mit fingerhutartigen, glattpolirten Gefäfsen von Silber oder Kupfer, die Stiele der Thermometer, welche die Theilung trugen, mit oben geschlossenen Cylindern von Weifsblech umgeben. Diese Thermometer wurden in drei weiten Büchsen von Weifsblech, welche von dünnen Metallröhren getragen wurden, durch seitliche Oeffnung in horizontaler Lage eingeschoben und in einer windstillen und heitern Nacht der freien Luft ausgesetzt. Die Metallhülle eines Thermometers war berufst, die der beiden andern waren blank; so lange die drei Büchsen oben mit Deckeln verschlossen waren, zeigten die Thermometer eine gleiche Temperatur.

Nahm man dagegen die Deckel über dem Thermometer

*) Ann. de chim. et de phys. Tom. XXI. p. 14. Pogg. Ann. Bd. LXXI. pag. 416.

mit berufster Hülle und eine der beiden andern weg, so sank die Temperatur des letzteren zwar unmerklich, die des berufsten Thermometers dagegen um 3—4°, ein klarer Beweis, dafs dieser Unterschied von der Strahlung der berufsten Hülle, nicht aber von der Berührung der äufseren Luft herrührt, welche bei ihr und der blanken Hülle des zweiten entblöfsten Thermometers in gleichem Mafse stattfand.

Die blanken Metallhüllen hat Melloni, selbst in sehr feuchten Nächten, wenn nur kein Nebel in der Luft enthalten war, niemals bethaut befunden und ähnliche thermoscopische Apparate, deren Hüllen mit Firnifs, Graphit, Hausenblase, Sägespänen, Sand, Erde und Pflanzenblättern begleitet waren, gaben immer eine merkliche Temperatursenkung, ehe sie sich mit Thau beschlugen.

Um unwiderleglich darzuthun, dafs die schwache Strahlung der Metalle wirklich die einzige Ursache ist, aus welcher sich dieselben niemals bethauen, stellte Melloni den folgenden Versuch an: eine kreisförmige Scheibe von Weifsblech, so grofs und so dünn, wie möglich, ward auf ihrem centralen Theile etwa $\frac{1}{9}$ der ganzen Oberfläche mit einer dicken Firnifsschicht überzogen. Eine zweite Weifsblechscheibe, etwa 10mm kleiner, als der befirnifste Kreis der ersteren, ward in ihrer Mitte senkrecht gegen das Ende eines 2mm dicken und 2 bis 3 Decimeter langen Eisendrahtes festgelöthet; derselbe Eisendraht ging durch die Mitte der grofsen Scheibe, so dafs dieselbe in etwa 5mm Abstand von der kleineren befestigt wurde und derselben die befirnifste Seite zukehrte.

In einer heiteren, windstillen Nacht ward dieser Apparat auf einem freien Felde mit der kleineren Scheibe nach Oben und aufser Berührung mit andern Körpern kurze Zeit aufgestellt.

Die mit Firnifs überzogene Zone, welche von der kleinern Scheibe nicht überdeckt ist, strahlt Wärme gegen den Himmel

aus und bekleidet sich mit Thau. Die Kälte sowohl als der Thau pflanzen sich allmählig sowohl nach der Mitte, als nach dem Umfang hin fort; in der letzteren Richtung aber geht die Fortpflanzung viel weiter, weil die mit Thau überzogenen Punkte sich fortan durch Strahlung weiter abkühlen, während die gefirnifsten Theile unterhalb der Scheibe ihre Temperatur nur durch Leitung erniedrigen können. In der That bleibt der centrale Theil des gefirnifsten Theiles immer trocken, während die metallene Zone, die ihn umgiebt, sich bis zum Rande bethaut, wenn die Atmosphäre gehörig feucht ist.

Genau dieselben Erscheinungen wiederholen sich auf der dem Boden zugekehrten Seite der grofsen Scheibe. Der Thau zeigt sich zuerst als ein schwach weifslicher Kreis an den Punkten, welche der kleinen ringförmigen gefirnifsten Zone der oberen Seite gegenüber liegen. Der bethaute Kreis wird stärker und dehnt sich bisweilen bis zu dem Rande, niemals aber bis zu dem centralen Theile aus, welcher immer trocken bleibt und seinen Metallglanz behält. Dieser wohlfeile und leicht anzustellende Versuch umfafst alle Verhandlungen der Physiker über den Ursprung des Thaues. Von oben herab kann der Thau nicht fallen, denn die obere kleinere Scheibe bleibt trocken, während die untere sich bethaut, eben so wenig steigt der Thau vom Boden auf, denn, wenn auch die untere Seite der Metallscheibe sich mit Thau beschlägt, so bleibt doch der centrale Theil stets trocken. Die Metalle können nicht abstofsend auf den Wasserdampf wirken, da er sich bei dem angeführten Versuch auf einem grofsen Theil der metallischen Oberfläche niederschlägt. Der Ort aber, wo diefs zuerst geschieht, beweist deutlich, dafs die vorangegangene Ausstrahlung und Temperatursenkung die Ursache ist.

Die Gegner der Wells'schen Theorie führen an, dafs wenn man die Gefäfse einer Anzahl an Gröfse und Empfindlichkeit möglichst gleicher Thermometer mit Rufs, Firnifs, Tusch, Gold,

Silber, Zinn, Kupfer oder mit Pflanzenblättern überkleidet und die so zubereiteten Instrumente in einer heiteren und windstillen Nacht auf freiem Felde aussetze, diese zwar anfangs etwas verschiedene Temperaturen zeigen, nach einiger Zeit aber alle fast vollkommen übereinstimmen. Ein Gleiches findet Statt, wenn man Glascylinder in den Boden befestigt, an ihrem obern Ende aber Platten von Zink, Kupfer und Glas anbringt, welche in Vertiefungen, welche sie in ihrer Mitte enthalten, die Behälter von Thermometern umschliefsen. Auch hier stellten sich anfangs Wärmeunterschiede, später aber ein gleicher Stand aller Thermometer her. Offenbar ist es hier die Strahlung der nackten Thermometerstiele und der als Stütze dienende Glascylinder, welcher die anfängliche Temperaturdifferenz allmälich ausgleicht.

Melloni fand, dafs wenn man alle Theile der Thermometer einhülle und die Hüllen mit Firnifs, Rufs, Laub u. s. w. bekleide, die so vorgerichteten Instrumente sich in heitern, windstillen Nächten stets um 1 bis 2 Grade unterhalb der umgebenden Luft erkalten.

Freilich haben Wilson und Wells viel bedeutendere Temperatursenkungen, von 7 bis 8° beobachtet, was sich zum Theil daraus erklärt, dafs diese Physiker die zur Messung der Lufttemperatur bestimmten Thermometer in einer Höhe von 1 bis 2 Meter anbrachten, während die von strahlender Substanz eingehüllten Instrumente sich nahe am Boden befanden. Einem Versuch von Wells indessen, bei welchem ein in Wolle gehülltes Thermometer in gleicher Höhe mit einem freien Thermometer eine Temperatursenkung von 5,°3 Grad zeigte, schenkt Melloni eine besondere Berücksichtigung. Die Wolle hatte sich hierbei 2 bis 3 Mal stärker erkaltet, als der Kienrufs, während ihr Ausstrahlungsvermögen doch keineswegs gröfser ist. Melloni fand bei der Wiederholung des Versuchs, dafs die

Temperaturerniedrigung um so geringer ausfiel, je dichter die Wolle wider das Gefäfs des Thermometers gepreſst wurde.

Die auffallend starke Erkältung eines Thermometers, dessen Gefäfs mit einem lockern Gewebe von Wolle oder Baumwolle umgeben ist, erklärt sich in folgender Weise.

Es ist bekannt, dafs die nächtliche Erkältung der Körper nicht mit der Temperatur der Atmosphäre wechselt. So haben die Capitaine Parry und Scoresby gefunden, dafs in den Polarregionen in heitern und windstillen Nächten, der Schnee etwa 9° unterhalb der Temperatur derjenigen Luftschicht erkaltet, welche sich in einer Höhe von 1 bis 2 Metern befindet, die Temperatur der Atmosphäre mag — 30° oder nahe 0 seyn. Es ist begreiflich, dafs die Büschel von Baumwolle oder Wolle, welche die Behälter der Thermometer umgeben, die Kälte, welche sie durch Strahlung erlangt haben, der Luft mittheilen, welche das Gewebe einschliefst. Diese verdichtete Luft kann indessen nur langsam herabsinken und die Fäden, mit kälterer Luft in Berührung, erleiden eine neue Temperatursenkung, ein Gleichgewichtszustand wird sich daher hier bei niedrigerer Temperatur herstellen, als bei berufsten oder mit irgend welchen dichten Substanzen überzogenen Oberflächen.

Aus gleichem Grunde erkalten die Pflanzen mit haarigen Blättern stärker als die nackten; die Temperatur der Kräuter und anderer niedriger Pflanzen, welche Felder und Wiesen bedecken, sinkt vermöge der erkaltenden Einwirkung der Luft weit unter die der höheren Körper, weil der Boden die umgebende Luft trägt und sie zwingt, in Gegenwart der strahlenden Fläche zu bleiben.

Melloni leitet aus den Grundsätzen von Wells, verbunden mit den neugewonnenen Gesichtspunkten, die Erklärung der folgenden Phänomene her: 1) die Vertheilung der Temperatur im Grase, welches man Nachts im Innern kälter findet, als

an der Oberfläche der Wiese; 2) die Umkehrung der gewöhnlichen Atmosphäre nahe an der Erdoberfläche; 3) die grofse Feuchtigkeit der Luft in der Nähe der Pflanzen von dem ersten Augenblick ihrer Bethauung an; 4) die schädlige Wirkung des leisesten Windes; 5) die Bildung und Anhäufung des Thau's während der ganzen Nacht; 6) seine allmälige Verbreitung von Unten nach Oben; 7) die geringe Menge des Thaus auf den Bäumen, verglichen mit der des Grases und der niedrigen Feldgewächse; 8) das Verschwinden der Thautropfen, welches manchmal an den unteren Theilen der Pflanzen eintritt, während sich an den oberen solche bilden; 9) die in den verschiedenen Jahreszeiten veränderliche Thaumenge; 10) die allgemeine Vertheilung des Thau's auf der Erdoberfläche; 11) der grofse Unterschied der Tag- und Nachttemperatur in der heifsen Zone; 12) das Fallen des Thau's auf den kleinen Inseln Polynesiens und auf den Schiffen mitten in grofsen Meeren; 13) die reichliche Bildung desselben auf Schiffen, welche sich gewissen Küsten des Continents nähern; 14) die empfindliche Nachtkälte in den Sandwüsten des inneren Afrikas; 15) das natürliche und künstliche Gefrieren seichter Gewässer, wenn die Temperatur der Atmosphäre 5 — 6° über 0 steht, mit Berücksichtigung der unwiderleglichen Thatsache, dafs das Wasser durch directe Strahlung nicht viel über 1°,5 erkaltet.

Ueber strahlende Wärme.

Knoblauch *) hat eine Anzahl der wesentlichsten Fragen aus dem Gebiete der Theorie der strahlenden Wärme einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Er bediente sich eines nach Nobili'schem Princip construirten Thermomultiplicators,

*) Pogg. Ann. Bd. LXX. S. 205, 337 und Bd. LXXI. S. 1.

dessen Thermosäule aus 25 Paaren von Wismuth- und Antimonstäben jeder 35mm,5 lang, 2mm,3 breit und 1mm,5 dick bestand; der Multiplicator war aus einem Draht gebildet, welcher aus galvanisch niedergeschlagenem Kupfer gezogen worden war und welcher darum auf die Nadel nur noch die schwach magnetische Wirkung des Kupfers äufsern konnte.

I. Zuerst behandelte Knoblauch den Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Körper mit besonderer Rücksicht auf die Temperatur der Wärmequelle. Das bisher über diesen Gegenstand Bekannte läfst sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Gewisse (diathermane) Substanzen gestatten der Wärme den Durchgang und zwar in unmefsbarer Zeit.

2) Bei einem und demselben Körper ist die durchgelassene Wärmemenge gröfser, je glatter seine Oberfläche ist.

3) Der Verlust, welchen die Wärme bei einer klaren Substanz erleidet, ist in dem Mafse geringer, als sie bereits gröfsere Schichten dieser Substanz durchdrungen hat.

4) Die strahlende Wärme geht in ungleichem Verhältnifs durch strahlende Körper hindurch und zwar steht dieses Verhältnifs in keiner Beziehung zu ihrer Durchsichtigkeit.

5) Strahlen einer und derselben Wärmequelle, welche nach einander verschiedene diathermane Substanzen durchdringen, erleiden dabei Verluste, welche nach der Natur dieser Körper verschieden und stets gröfser als die sind, welche sie beim Durchgang durch gleichartige Körper erfahren.

6) Wärmestrahlen verschiedener Quellen, welche direct gleiche Temperaturerhöhungen hervorbringen, durchdringen eine und dieselbe Substanz in ungleichem Verhältnifs.

Die Versuche von de la Roche und Melloni scheinen zu ergeben, dafs die Fähigkeit der Wärme Körper zu durchstrahlen, mit der Temperatur ihrer Quelle zunehme. Nur zwei Beobachtungen machen hiervon eine Ausnahme: reines Stein-

salz wird von Wärmestrahlen jeder Quelle in gleicher Weise durchdrungen und berufstes Steinsalz wird in desto höherem Grade von der Wärme durchstrahlt, je niedriger die Temperatur ihrer Quelle ist.

Um die Frage gründlich zu entscheiden, ob die Fähigkeit der Wärmestrahlen, gewisse Körper zu durchdringen, in wahrnehmbarer Beziehung zu der Temperatur ihrer Quelle stehe, bediente sich Knoblauch glühenden Platins ohne Flamme; einer Alkoholflamme mit nie verkohlendem Dochte, einer Argand'sche Lampe mit constantem Niveau und cylindrischem Dochte, ohne Glasschornstein, und endlich einer Wasserstoffflamme, welcher das Gas durch ein Gasometer unter constanten Druck zugeführt wurde. Die folgende Tafel enthält die Versuchsresultate von einer Platte von weifsem Glase und einer Platte von Alaun:

	directe Strahlung	weifses Glas 1,3 Millim. dick	Alaun 1mm,4 dick
Glühendes Platin	20°	12°	8,25
Alkoholflamme	20°	11°	7,50
Argandsche Lampe	20°	15°	10,50
Wasserstoffflamme	20°	12°	7,75

Es ergiebt sich daraus, dafs die Wärme der Wasserstoffflamme und des glühenden Platins, ungeachtet der grofsen Verschiedenheit ihrer Temperatur, in gleichem Grade fähig sind, eine Glasplatte von 1°,3 Dicke zu durchdringen, dafs die Wärme der Alkoholflamme diese Fähigkeit in geringerm Grade besitzt, als die des glühenden Platins, die der Wasserstoffflamme in geringerm Grade, als die Wärme der Argand'schen Lampe, ungeachtet die der ersteren immer höher ist als die der letzteren. Durch die Alaunplatte geht die Wärme der Wasserstoff- und Alkoholflamme bei grofsem Temperaturunterschiede auf gleiche Weise hindurch und die des glühenden Platins selbst reichlicher als die der viel heifseren Wasserstoffflamme; durch Kali- und Magne-

siaglimmer geht sogar die Wärme der Wasserstoffflamme schlechter, als die der drei übrigen Quellen hindurch.

Um zu untersuchen, in welcher Beziehung der Durchgang der Wärme, welche bei verschiedener Temperatur von einem und demselben Körper ausgestrahlt wird, zu dem jedesmaligen Wärmegrade stehe, bediente sich Knoblauch eines Leslie'schen Würfels von 8 c.m. Seite, in welchem er das Wasser bis zum Sieden erhitzte und dann allmälig erkalten liefs. Die Abkühlung geschah dabei so langsam, dafs die Temperatur des Würfels, während der kurzen Zeit des Versuchs, als constant betrachtet werden konnte. Das Resultat war, dafs wenn der Würfel eine Ablenkung von 35° durch directe Strahlung hervorbrachte, die Nadel jedesmal auf 11° zurückging, wenn man weifses Glas von 1mm,9 Dicke; auf 20°, wenn man Steinsalz von 4mm,4 Dicke; auf 18°, wenn man weifsen Glimmer von 0mm,2 Dicke u. s. w. einschaltete, *welche Temperatur zwischen 25° und 80° R. die Wärmequelle auch haben mochte.*

Um diese Untersuchung auch für Temperaturen über 80° fortzusetzen, wurde ein Cylinder von schwarzem Eisenblech über der Flamme einer Argand'schen Lampe zu verschiedenen, übrigens constanten Wärmegraden erhitzt. Es zeigte sich, *dafs die bei höherer Temperatur vom Metallcylinder ausgehende Wärme durch einige Substanzen relativ besser, durch andere in demselben Verhältnifs durchging, wie bei geringerer Erhitzung.* Gab der Cylinder z. B. bei 9 Zoll Entfernung vom Thermoskop durch directe Strahlung eine Ablenkung von 35°, so ging die Nadel bei Einschaltung von farblosem Glase auf 11° zurück; dagegen nur auf 13°, wenn der Cylinder auf 36 Zoll Entfernung eine Ablenkung von 35° hervorbrachte. Grüner Glimmer gab im ersten Fall einen Rückgang der Nadel auf 20°,25, im letzteren Fall auf 26°; bei Einschaltung von Alaun ging dagegen die Nadel unter allen Umständen auf 3°,5 zurück.

Um endlich noch den Durchgang der Wärme zu untersuchen, welche ein und derselbe Körper in verschiedenen Stadien des Glühens ausstrahlt, wurde eine Platinspirale über dem Schornstein einer Berzelius'schen Lampe zum *Roth*-, *Gelb*- und *Weifs*-Glühen erhitzt.

Die folgende Tafel giebt die Resultate einiger Versuche.

	directe Strahl.	Farbloses Glas eingeschaltet	Alaun eingeschaltet	weifser Glimmer eingeschaltet
Dunkelerhitztes Platin	35°	10,5	10,2	20,25
Rothglühendes Platin	35°	17,25	11,4	27,44
Gelbglühendes „	35°	17,25	9,1	29,50
Weifsglühendes „	35°	21,12	12,4	30,60

Die Strahlen des roth- und gelbglühenden Platins durchdringen also farbloses Glas in völlig gleichem Verhältnifs. Dagegen geht die Wärme des gelbglühenden Platins durch eine Alaunplatte in geringerem Verhältnifs, als die des rothglühenden, ja selbst als die des dunklen erhitzten Platins. Durch Glimmer endlich geht die Wärme des dunkeln Platins am schlechtesten, besser die des rothglühenden, noch mehr die des gelbglühenden, am besten die des weifsglühenden Platins; mithin kommen unabhängig von der Temperatur der Wärmequellen alle mögliche Fälle vor.

Sonach ist der Satz durchaus festgestellt, *dafs der Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Körper nicht, wie es nach früheren Versuchen schien, in directem Zusammenhang mit der Temperatur ihrer Quelle steht, sondern nur von der Beschaffenheit der diathermanen Substanz abhängt, welche von gewissen Wärmestrahlen im höheren Grade, als von andern durchdrungen wird, diese mögen bei niederer oder höherer Temperatur entstanden seyn.*

Knoblauch überzeugte sich übrigens durch gehörige Gegenversuche, dafs er es in allen mitgetheilten Fällen nur mit frei durchstrahlender Wärme, nicht mit der Eigenwärme der

diathermanen Substanzen zu thun hatte und ferner, dafs die verschiedene Form und Gröfse der verglichenen Wärmequellen an sich keine Verschiedenheit der Durchstrahlung herbeiführt.

II. Hinsichtlich der Erwärmung der Körper durch Strahlung war schon länger bekannt: 1) dafs sich verschiedene Substanzen unter gleichem Einflufs einer und derselben Wärmequelle in ungleichem Grade erhitzen; 2) dafs die Höhe dieser Erwärmung bei jeder Substanz von der Beschaffenheit ihrer Oberfläche abhängig ist; 3) dafs ein und derselbe Körper von Wärmestrahlen verschiedener Quellen, welche direct gleiche Wirkung auf ein berufstes Thermoscop ausüben, gleich stark erwärmt wird. Knoblauch stellte in dieser Beziehung die folgenden Versuche mit einer Metallscheibe an, die auf der, der Thermosäule zugekehrten Seite mit Rufs, auf der andern Seite aber, das eine Mal mit Carmin, das andere Mal mit schwarzem Papier überzogen war.

		eingeschaltet	
	directe Strahlung	Carmin	schwarzes Papier
Argand'sche Lampe	35°	9,50	10,75
	50°	13,75	15,25
Auf 80° erhitzter Cylinder	35°	10,87	10,12
	50°	15,62	14,00

Während früheren Beobachtungen zufolge fast immer die Wärmestrahlen aus Quellen niederer Temperatur die Körper stärker zu erwärmen schienen, als die von heifseren Quellen ausgesandten, so ist durch die mitgetheilten Versuche erwiesen, *dafs diese Erwärmung bei gleicher Intensität der eingestrahlten Wärme, völlig unabhängig von der Temperatur ihrer Quelle, allein durch die Natur der absorbirenden Substanzen bedingt wird, welche für gewisse Strahlen mehr als für andere empfänglich sind.*

Knoblauch suchte ferner die Frage zu beantworten, *in welcher Beziehung die Erwärmung der Körper zu ihrer Dicke*

stehe. Die zu diesen Versuchen gebrauchten Substanzen waren: farbloser, durchsichtiger Firnifs; schwarzer, undurchsichtiger, aber diathermaner Lack und Bleiweifs, welches gewöhnlich als adiatherman betrachtet wird. Diese Körper wurden in Körper und Schichten von verschiedener Dicke auf dünne, in jeder Beziehung gleiche Metallscheiben aufgetragen, deren zweite Seite zur Vermehrung der Ausstrahlung mit Papier überzogen wurde. Als Wärmequellen dienten eine Argand'sche Lampe und ein auf etwa 80° erwärmter Metallcylinder. Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tafel enthalten:

	Metallcylinder											
		überzogen mit										
		nackt	Firnifs. Schichten:				schwarzem Lack. Schichten:				Bleiweifsch.	
	Strahlung, directe		1	2	4	8	dünne	dicke	dickere	dickste	dünne	dicke
Argand. Lampe.	35°	6,50	8,25	8,25	8,25	8,25	7,12	8,25	8,62	9,5	7,25	8,00
	60°	10,50	14,50	15,12	15,62	15,75	14,50	16,25	17,37	18,12	16,12	18,50
Auf 80° erh. Cyl.	35°	6,50	9,00	9,25	9,50	9,50	9,12	9,87	11,62	12,00	8,75	9,62
	60°	10,50	17,50	18,12	20,12	20,75	18,62	20,25	21,37	22,12	17,00	19,50

Es folgt hieraus, *dafs sich die angewandten Körper innerhalb der Grenzen dieser Versuche in desto höherem Grade erwärmen, je dicker sie sind.* Leslie und Melloni hatten gerade die umgekehrte Erfahrung gemacht. Dieser Unterschied aber erklärt sich auf die folgende Weise: die Summe der einem Körper durch Strahlen zugeführten Wärme wächst in dem Maafse als die Anzahl der absorbirenden Schichten zunimmt, zu welchen noch Strahlen gelangen können. Die Erwärmung aber erreicht ihren gröfsten Werth bei einer Dicke, jenseits welcher die Wärme durch Strahlung nicht weiter vordringen kann. In den Versuchen Knoblauchs war die Dicke nie so grofs, dafs nicht jede aufgetragene Schicht hätte erwärmt und auf die Metallfläche hätte wirken können. Bei den Beobachtungen von Leslie und Melloni dagegen waren die eingeschalteten, nur in den dünnsten Blättchen diathermanen Schirme so dick, dafs nur ein geringer Theil der absorbirten Wärme die dem Thermoscope zugekehrte Seite erreichte.

Die Grenze, bei welcher die Erwärmung eines Körpers bei zunehmender Dicke nicht mehr steigt, wird sich für eine und dieselbe Wärmequelle nach der Substanz und für ein und dieselbe Substanz nach der Natur der Wärmequelle richten.

Es hat sich bei dieser Gelegenheit die Vermuthung Melloni's bestätigt, dafs sich die Temperatur eines Körpers bei zunehmender Dicke desto mehr erhöht, je weniger er für die ihm zugesandten Strahlen diatherman ist.

Ferner ist durch die mitgetheilten Versuche strenge bewiesen, dafs diathermane Körper durch die Strahlen, die sie am wenigsten durchdringen, am meisten erwärmt werden.

III. Verschiedene Substanzen strahlen die Wärme bei gleicher Temperatur in ungleichem Grade aus. Bei einer bestimmten Substanz ist diefs Vermögen abhängig: 1) von der Beschaffenheit der Oberfläche; 2) von der Dicke.

Durch Versuche mit gegossenen und gewalzten Bleiplatten,

welche als Seitenflächen eines Leslie'schen Würfels zuerst glatt, dann einfach, zuletzt doppelt geritzt, angewendet wurden, bestätigte Knoblauch den von Melloni aufgestellten Satz, dafs das Ritzen der Oberfläche eines Körpers auf sein Ausstrahlungsvermögen nur in so fern von Einfluss sey, als es seine Dichtigkeit und Härte ändere und zwar, dafs das Ausstrahlungsvermögen zu- oder abnehme, je nachdem die betreffenden Stellen durch das Ritzen aufgelockert oder verdichtet werden.

Indem Knoblauch das Ausstrahlungsvermögen verschieden dicker Schichten von durchsichtigem Firnifs und schwarzem diathermanem Lack untersuchte, welche auf die Seitenflächen eines Leslie'schen Würfels aufgetragen waren, bestätigte er das von Rumford und Melloni gefundene Resultat, *dafs das Ausstrahlungsvermögen mit wachsender Dicke der ausstrahlenden Schichte zunimmt.* Diese Versuche waren zugleich neue Beweise *für die Uebereinstimmung von Wärmeausstrahlung und Absorption.*

Knoblauch machte übrigens darauf aufmerksam, dafs die Gleichheit dieser Vermögen zwar unbedingt für ein und denselben Körper gelten, so dafs alle Mittel, welche seine Ausstrahlung erhöhen oder vermindern, eine gleiche Wirkung auf die Absorption äufsern; dafs man aber bei Vergleichung verschiedener Substanzen *nicht* behaupten könne, dafs der Körper, der bei einer bestimmten Erwärmung ein höheres Ausstrahlungsvermögen als ein anderer zeige, auch darum nothwendig ein besseres Absorptionsvermögen *überhaupt* besitze, da ja das Verhältnifs der von zwei Körpern aufgenommenen Wärmemengen mit der Natur der Wärmestrahlen wechsele.

Zur Beantwortung der Frage, *ob das Ausstrahlungsvermögen eines und desselben Körper verschieden sey, je nachdem er durch Strahlen der einen oder anderen Wärmequelle zu einem gewissen Grade erhitzt wurde*, überzog Knoblauch feines Papier, welches über einen Metallrahmen gespannt war, auf

beiden Seiten so dick mit Kienrufs, dafs eine directe Durchstrahlung der Wärme unmöglich war. Dieser Schirm gab unter dem Einflufs der Strahlen einer Argand'schen Lampe und eines auf 80° R. erhitzten Metallcylinders, wenn diese direct eine gleiche Wirkung auf das Thermoscop ausübten, auch eine gleiche Ablenkung der Nadel. Dasselbe ergab sich, wenn man Carmin oder schwarzes Papier als ausstrahlende Fläche anwandte.

Es geht daraus hervor, dafs das Ausstrahlungsvermögen der untersuchten Körper dasselbe ist, so verschieden die Wärmestrahlen seyn mögen, von welchen die Erwärmung ausgeht.

Werden anstatt der berufsten Papierscheibe eine Kohlenplatte und eine auf ein Metallnetz aufgetragene Carminscheibe angewendet, so gab die erstere für beide Wärmequellen eine gleiche, die letztere aber unter dem Einflufs dunkler Wärmestrahlen eine gröfsere Ablenkung. Da aber dieser Unterschied in gleichem Grade fortbestand, als die zweite Seite der Carminplatte berufst wurde, so kommt er offenbar auf Rechnung eines für die verschiedenen Quellen ungleichen Absorptionsvermögens. Schwarzes Papier gab ein ganz ähnliches Resultat und *es haben also diese Körper unter den Umständen, unter welchen ihr Absorptionsvermögen ungleich ist, ein gleich grofses Ausstrahlungsvermögen.*

IV. Weiter beschäftigte sich Knoblauch damit zu untersuchen, *ob sich die Wärme, welche bei einer und derselben Temperatur oder innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen von gewissen Körpern ausstrahlt, als verschiedenartig darstellt, je nachdem sie von dem einen oder anderen ausgesendet oder auf ungleiche Weise in ihnen erregt wird.* Er suchte diese Frage dadurch zu entscheiden, dafs er, beobachtete, ob die in verschiedenen Fällen ausgesandte Wärme dieselben diathermanen Körper in ungleichem, oder stets in gleichem Verhältnifs durchstrahlte. Indem verschiedene adiathermane Substanzen auf die

metallischen Seitenflächen der Leslie'schen Seitenflächen aufgetragen und vermittelst Leitung durch dieselben erhitzt und dann als Wärmequellen angewendet wurden, so ergab sich, dafs innerhalb der Temperaturen von 25° bis 90° R., die von diesen Körpern ausgesandte Wärme die zu ihrer Prüfung angewandten diathermanen Substanzen auf gleiche Weise durchdringt.

Dasselbe Resultat erhielt man auch dann noch, wenn verschiedene adiathermane Körper, wie: Metall, Holz, Porcellan, Leder, Tuch, Pappe, anstatt durch Leitung, durch Bestrahlung aus verschiedenen Wärmequellen erhitzt wurden.

Als Gegenversuch liefs Knoblauch verschiedene diathermane Körper durch die Strahlen der Argand'schen Lampe sich erwärmen und prüfte die Durchgangsfähigkeit der von dieser Substanz ausgehenden Wärmestrahlen durch andere diathermane Körper auf die angegebene Weise. Hier hat man offenbar ein Gemisch verschiedenartiger Wärmestrahlen, solcher nämlich, welche durch die erste diathermane Platte ungehindert durchgehen und andere, welche diese Substanz vermöge ihrer Eigenwärme aussendet. Der Versuch bestätigte, was man vorhersehen konnte, nämlich, dafs der erste Antheil des Wärmegemisches eine Verschiedenheit der Durchgangsfähigkeit bedingte, je nach der Substanz, welche als erste Platte gebraucht wurde.

Man kann sonach nicht bezweifeln, dafs sich auch in der Versuchsreihe mit adiathermanen Körpern Verschiedenheiten gezeigt haben würden, wenn solche existirten.

Wendete man anstatt der Argand'schen Lampe den auf nicht ganz 90° erhitzten Metallcylinder an, so gaben diathermane, ebensowohl als adiathermane Körper, eine völlig gleiche Durchgungsfähigkeit der ausgesendeten Strahlen; dabei war es gleichgültig, ob die ausstrahlenden Substanzen eine gröfsere oder geringere Dicke hatten.

Auch die durch den Lebensprocefs entwickelte Wärme, wie z. B. diejenige, welche die Hand ausstrahlt, wurde mit der

Wärme adiathermaner Körper (zwischen 25° und 80° R.) verglichen und mit ihr gleichartig gefunden und es ergibt sich hieraus als Gesammtresultat aller unter No. IV. angestellten Beobachtungen: *dafs die von den verschiedensten festen Körpern bei ungleicher Dicke und ungleicher Beschaffenheit ihrer Oberfläche ausgehende Wärme durch alle uns zu Gebote stehenden Mittel als gleichartig erkannt wird, auf welche Weise sie auch innerhalb der Grenzen dieser Versuche* (zwischen 25° und 90° R.) *in ihnen erregt worden seyn mag.*

Für die Bestimmung der specifischen Wärme ist dieses Resultat nicht ohne Interesse. Absorbirte nämlich das Eis im Calorimeter die von verschiedenen Substanzen innerhalb der bezeichneten Temperaturgrenze ausgestrahlte Wärme auf ungleiche Weise, so würde die geschmolzene Eismenge kein reines Mafs jener Wärme seyn.

Auf die mitgetheilten Resultate gründet sich aufserdem ein neues Mittel, zu untersuchen, ob ein Körper Wärmestrahlen überhaupt durchlasse, oder nicht. Diese Methode besteht darin, dafs man die zu prüfende Platte und einen als adiatherman bekannten Körper nach einander den Strahlen der Argand'schen Lampe in der Art aussetzt, dafs die von diesen Körpern ausgehende Wärme gleiche Ablenkungen der Nadel erzeugt, und dafs man alsdann die Durchgangsfähigkeit dieser Wärme durch eine Reihe diathermaner Platten untersucht. Geben beide Platten dieselben Resultate, so ist die erstere ebenfalls undurchgänglich für die Wärme. Unterschiede können nur von durchgegangener Wärme herrühren. Auf diese Weise wurde z. B. dargethan, dafs schwarzes Glas, schwarzer Asphaltlack, eine dünne Carminschicht, Postpapier und Elfenbein diatherman sind.

V. Melloni hat zuerst *diffus reflectirte und zerstreute* Wärme näher untersucht; er hat beobachtet, dafs eine weifse Fläche die Wärme einer Locatellischen Lampe, je nachdem sie mit oder ohne Glasschornstein angewendet wird, die Wärme

eines glühenden Platins und des auf 400° C. erhitzten Kupfers mit verschiedener Intensität zurückgesendet. — Nur Metallplatten reflectiren bei rauher Oberfläche die Wärme aller Quellen in gleichem Grade, während Rufs bei allen eine kaum merkbare Zerstreuung zeigt.

Knoblauch untersuchte, *ob die Wärme durch zerstreute Zurückwerfung Veränderungen in ihren Eigenschaften erleidet, welche sie von der nicht reflectirten unterscheiden.*

Als Kriterium diente auch hier wieder der Umstand, ob die Wärme vor oder nach der zerstreuten Reflexion dieselben diathermanen Mittel in gleichem oder ungleichem Verhältnifs durchdringt.

Um der Erwärmung der zerstreuten Substanzen vorzubeugen, wurden dieselben auf die Seitenflächen von Metallwürfeln aufgetragen, welche Wasser von der Temperatur der Umgebung enthielten. Controleversuche bewiesen, dafs dieses Mittel seinem Zwecke entsprach, sowie auch, dafs der Durchgang der diffusreflectirten Wärme durch die diathermane Platte innerhalb der Grenzen der Beobachtung völlig unabhängig ist von der Entfernung, Neigung und Gröfse der reflectirenden Fläche, welche auf die verschiedenste Weise geändert werden mufsten, um eine unter allen Umständen gleiche Wirkung der directen Strahlung zu erhalten. Eine erste Beobachtungsreihe ward mit der Argand'schen Lampe mit constantem Niveau und cylindrischem Docht ohne Glasschornstein angestellt. Die Prüfung einer grofsen Menge von *Farbstoffen* ergab, dafs sowohl dieselben Stoffe bei verschiedener Farbe, als auch gleichfarbige Körper aus verschiedener Substanz, die Wärmestrahlen durch diffuse Reflexion auf sehr verschiedene Weise veränderten. Die folgende Tafel, welche die Resultate der Untersuchung einer Anzahl *weifser* und *schwarzer* Körper enthält, mag als Beleg hierzu dienen.

Eingeschaltete Substanzen.	Directe Strahlung.	Ablenkung nach dem Einschalten (ohne Reflexion).	Ablenkung nach dem Einschalten und der Zurückwerfung von: Gyps.	Kreide.	Bleiweiß.	Zinnoxyd.	Weißer Oelfarbe.	Porcellan.	Weißem Atlas od. Taffet	Weißem Sammt.	Weißem Leinen.	Weißem Papier.	Weißer Baumwolle.	Weißer Wolle.	Perlmutter.	Elfenbein.	Silber.
Rothes Glas	13°	7,63	9,00	9,00	9,00	9,21	9,04	9,09	9,04	9,04	9,21	9,29	9,21	9,00	8,33	7,37	7,58
Blaues Glas		5,79	6,58	6,50	6,54	6,46	6,21	6,58	6,50	6,13	6,46	6,46	6,50	6,46	6,13	5,96	5,83
Alaun . . .		4,38	5,71	5,75	5,71	5,71	5,54	5,67	5,46	6,67	5,71	5,75	5,83	6,58	6,13	5,83	4,38
Steinsalz . .	25°	22,25	23,06	23,06	23,13	23,00	23,00	22,94	23,13	23,00	22,56	22,56	23,13	23,13	22,56	21,94	22,25
Kalkspath .		14,94	20,19	20,25	20,25	18,38	20,19	20,31	19,50	21,31	20,31	20,25	20,44	20,81	19,06	17,44	14,86
Gyps		11,75	16,87	16,85	16,75	15,12	16,88	16,81	16,81	18,69	16,88	16,88	16,94	18,31	17,56	15,81	11,59

Eingeschaltete Substanzen.	Directe Strahlung.	Ablenkung nach dem Einschalten (ohne Reflexion).	Ablenkung nach dem Einschalten und der Zurückwerfung von: Kupferoxyd.	Gerbsaurem Eisenoxyd.	Asphaltlack.	Schwarzem Atlas od. Taffet.	Schwarzem Sammt.	Schwarzem Papier.	Schwarzem Tuch.	Schwarzem Maroquin.	Schwarzem Glas.	Schwarzem Blech.	Ablenkung nach dem Einschalten (ohne Reflexion).	Ablenkung nach dem Einschalten und der Zurückwerfung von: Schwarzer Holzkohle.	Braunkohle.
Rothes Glas	13°	9,32	9,96	10,14	10,64	9,61	8,79	8,03	9,32	9,50	8,25	9,29	9,06	8,25	10,25
Blaues Glas		7,66	7,86	7,89	8,18	8,07	7,25	6,96	7,75	7,43	6,79	7,11	7,88	7,50	7,56
Alaun		5,85	6,29	6,64	6,57	6,79	6,11	5,36	7,07	6,71	5,94	5,57	5,75	5,31	6,06
Steinsalz . .	25°	22,25	23,12	22,69	22,88	22,94	21,50	21,12	22,12	22,75	20,88	22,12	22,12	21,31	22,12
Kalkspath .		16,75	20,06	20,94	20,38	19,81	18,62	14,75	20,00	20,06	15,12	16,81	16,50	14,69	19,50
Gyps		14,00	16,00	16,88	16,12	16,19	15,31	12,77	17,25	16,69	12,62	13,69	14,44	13,12	16,56

Die von gewissen *gleichartigen* Körpern reflectirten Wärmestrahlen gingen in unverändertem Verhältnifs durch die diathermanen Mittel hindurch. Eine solche Wirkung zeigten: Birkenholz, Kork und Mahagoni, ebenso einfache Metalle und Metalllegirungen, bei welchen letzteren noch die Eigenthümlichkeit hinzu kam, dafs die von ihren mattgeschliffenen Flächen diffusreflectirte Wärme mittelst Durchstrahlung von der unreflectirten nicht zu unterscheiden war. Ein Resultat, welches mit dem von Melloni aufgestellten Satze übereinstimmt, dafs sich rauhe Metallflächen gegen die Wärme wie weifse Körper gegen das Licht verhalten.

Die Wärme wird also durch diffuse Reflexion in sehr verschiedener Weise von einigen Körpern in hohem Grade, von anderen gar nicht verändert. Diese Veränderungen sind bei nicht polirten Körpern vom Grade ihrer Rauheit unabhängig, bei den Metallflächen ist es sogar gleichgültig, ob man sie spiegelnd, oder in beliebigen anderen Zuständen ihrer Oberfläche anwendet.

Die Veränderung des Durchgangs der Wärme, nach der Reflexion durch eine diathermane Substanz, steht in keiner Beziehung zu ihrem Hindurchgehen durch eine andere. So gehen die von weifsem Sammt zerstreuten Wärmestrahlen durch Alaun und Gyps in höherem, durch Kalkspath in gleichem, durch rothes, blaues Glas und Steinsalz in geringerem Mafse, als die von Carmin zurückgeworfenen; die von Zinnoxyd zurückgesandte Wärme durchstrahlt rothes Glas reichlicher, blaues Glas, Alaun und Steinsalz in gleichem Verhältnifs, Kalkspath und Gyps in niederem Grade, als die von Perlmutter reflectirte. Die von rothem und grünem Sammt zurückgeworfenen Strahlen durchdringen rothes und blaues Glas, Alaun und Steinsalz auf gleiche, Kalkspath und Gyps auf verschiedene Weise.

Um den Einfluss kennen zu lernen, welchen die Verschiedenheit der Wärmequellen auf die Veränderungen äufsert, welche die Wärme bei diffuser Reflexion erleidet, wandte Knoblauch

aufser der Argand'schen Lampe noch rothglühendes Platin, eine Alkoholflamme und einen über der Argand'schen Flamme erhitzten Metallcylinder an. *Es ergab sich, dafs die Veränderungen der Wärme bei diffuser Reflexion ebensowohl durch die Natur der Wärmequellen, als durch die Beschaffenheit der reflectirenden Körper bedingt werden.* Und insbesondere, dafs die Veränderungen, welche für die Strahlen der Argandischen Lampe sehr bedeutend sind, sich für die Wärme des rothglühenden Platins vermindern, für die Strahlen einer Alkoholflamme noch geringer werden und für die von einem erhitzten Eisencylinder ausgesandte Wärme, welche Temperatur er auch zwischen 20° und 90° R. haben mag, absolut verschwinden.

Man sieht leicht ein, wie durch jene Modificationen die von verschiedenen Substanzen reflectirten Wärmestrahlen ihr Verhältnifs zu einander in gewisser Beziehung ändern können. So geht die Wärme einer Argand'schen Lampe, wenn sie von Carmin reflectirt wird, verhältnifsmäfsig schlechter, als die von weifsem Sammt zurückgeworfene, durch Gyps hindurch. Die von jenen Flächen zurückgesandten Strahlen des glühenden Platins durchdringen die Gypsplatte in gleicher Weise und die Wärme der Alkoholflamme durchstrahlt dieselbe nach der Reflexion von Carmin relativ besser, als wenn sie von weifsem Sammt zerstreut wurde.

Indem Knoblauch die Versuche mit den vier genannten Wärmequellen noch unter einem andern Gesichtspunkt wiederholte, kam er zu dem Resultate, dafs die Flächen, welche einen *gleichen Einflufs* auf die Strahlen einer Quelle, z. B. der Argand'schen Lampe, ausüben, auch die Strahlen der übrigen Quellen stets in gleicher Weise modificiren. Die folgende Uebersicht enthält in verticalen Reihen diejenigen Körper zusammengestellt, welche die Wärmestrahlen so zerstreuen, dafs sie hinsichtlich ihres Durchgangs durch rothes, blaues Glas, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps nicht von einander zu unterscheiden sind.

Die unter 1 verzeichneten Körper haben aufserdem noch das Eigenthümliche, dafs die an ihrer Oberfläche zerstreute Wärme sich mit der unreflectirten identisch verhält.

1) Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Eisen, Zinn, Zink, Kupfer, Blei, Legirung von Blei und Zinn, Messing, Neusilber, Schwarzblech; 2) Gyps, Kreide, Bleiweifs, weifse Oelfarbe, Porzellan, Leinen, weifses Papier, blaues Papier, weifse Baumwolle, grauer Kattun, Pariser-Grün, grüner Zinnober, Chrom-Gelb, schwarzer Lack; 3) Birkenholz, Kork, Mahagoni, gelber Marmor; 4) weifser Atlas, schwarzer Atlas, weifser Taffet, schwarzer Taffet; 5) blauer Sammt, schwarzer Sammt; 6) gelbes Leder, brauner Maroquin; 7) helles Tuch, schwarzes Tuch; 8) blaue wollene Tapete, grüne wollene Tapete; 9) weifse Wolle, rothe Wolle; 10) Zinnober, Kupferoxyd.

Ein zwar nicht völlig gleiches, aber doch ziemlich ähnliches Verhalten in dieser Hinsicht, zeigen die folgenden, in einer und derselben Rubrik enthaltenen, Substanzen:

11) Carmin, Krapprosa, rothe wollene Tapete; 12) weifser Sammt, weifse Wolle, grüne wollene Tapete; 13) Bleiweifs, Diefsbacher Blau; 14) schwarzer Sammt, grünes Wachstuch; 15) schwarzes Papier, schwarzes Glas; 16) Steinkohle, Coaks, Graphit; 17) Rufs, animalische Kohle.

Keiner dieser Gruppen schliefsen sich in Beziehung der Wärmezerstreuung die nachstehenden Körper an:

18) Ultramarin; 19) Zinnoxyd; 20) Gerbsaures Eisenoxyd; 21) schwarzer Tusch; 22) rother Taffet; 23) grüner Taffet; 24) dunkelrother Sammt; 25) hellrother Sammt; 26) grüner Sammt; 27) schwarzer Maroquin; 28) brauner Manchester; 29) Perlmutter; 30) Elfenbein; 31) schwarze Holzkohle; 32) Braunkohle.

Die Veränderungen, welche die Wärmestrahlen bei der diffusen Reflexion erleiden, lassen zwei verschiedene Erklärungen zu. Sie bestehen entweder in einer Umwandlung der Wärme-

strahlen oder in einer auswählenden Absorption der zerstreuenden Flächen; ist das letztere der Fall, so mufs sich aufser einer Verschiedenheit in der Durchgangsfähigkeit auch eine Ungleichheit in der Intensität der reflectirten Wärmestrahlen erkennen lassen.

So durchdringt z. B. die von Carmin reflectirte Wärme besser, als die von Zinnober zurückgeworfene rothes Glas und Kalkspath. Rührt diefs daher, dafs Carmin einen gröfsern Antheil der durch jene Körper schlecht hindurchgehenden Strahlen absorbirt, als Zinnober, so mufs es im Vergleich mit diesem die Wärme einer Quelle desto schlechter reflectiren, je mehr sie ihm solche durch rothes Glas und Kalkspath schlecht hindurchgehende Strahlen zusendet. Also z. B. viel weniger gut die Wärme des dunkeln erhitzten Cylinders, als die der Argandischen Lampe.

Eine grofse Reihe ähnlicher Versuche ergab:

1) dafs eine Fläche, welche die Wärme dergestalt reflectirt, dafs sie besser als die von einem andern Körper zurückgeworfene, durch rothes und blaues Glas, Alaun, Steinsalz und Gyps hindurchgeht, stets auch im Vergleich mit dieser am besten die Wärme der Argandischen Lampe, weniger gut die des glühenden Platins, der Alkoholflamme und am schlechtesten die des erhitzten Cylinders reflectirt;

2) dafs eine Substanz, von der die Wärme so reflectirt wird, dafs sie sich ungleich gegen diathermane Mittel verhält, stets auch die Strahlen verschiedener Wärmequellen mit ungleicher Intensität zurückwirft;

3) dafs zwei Flächen, welche die Wärme so zurückwerfen, dafs sie sich gegen diathermane Platten gleich verhält, auch die Strahlen verschiedener Wärmequellen immer in einerlei Intensitätsverhältnifs reflectiren.

Alle diese Erscheinungen bestätigen den Satz: *dafs die Veränderungen der Wärme bei diffuser Reflexion nur Folge einer auswählenden Absorption der reflectirenden Fläche für*

gewisse, ihnen zugesandte Wärmestrahlen sind. Die Erscheinungen sind denjenigen ganz analog, welche an den zerstreuten, sichtbaren Strahlen beobachtet werden; jedoch verhält sich, worauf schon Herschel und Melloni aufmerksam gemacht haben, die Reflexion der sichtbaren und die der wärmenden Strahlen keineswegs parallel.

Mit Ausnahme der Metalle, welche alle Wärmestrahlen gleich gut zurückwerfen und der Kohle, welche sie alle absorbirt, kann von keinem bis jetzt untersuchten Körper behauptet werden, *dafs er die Wärme überhaupt besser oder schlechter reflectire, als ein anderer, da sich dieses Verhältnifs mit jeder Bestrahlung ändert.*

VI. Die mitgetheilten Resultate lehren bezüglich der angewendeten Wärmequellen, dafs die Mannichfaltigkeit der ausgesendeten Strahlen bei der Argandischen Lampe am gröfsten, geringer beim glühenden Platin, und noch geringer bei der Alkoholflamme ist, während sie bei dem auf 80° R. erhitzten Cylinder gänzlich aufhört; überhaupt zeigt sich die von den verschiedensten festen Körpern zwischen 50° und 90° R. ausgestrahlte Wärme als vollkommen *gleichartig* oder *einfarbig.*

Um zu untersuchen: wie sich die Mannichfaltigkeit der von ein und demselben Körper ausgesandten Wärmestrahlen mit seiner Temperatur ändere, bediente sich Knoblauch einer Platinspirale, welche, wie früher schon angegeben, über den Schornstein einer Berzelius'schen Lampe, zunächst unter einem 90° R., dann zum Roth-, Gelb- und Weifsglühen, erhitzt wurde.

Die Quellen, deren Strahlen nach diffuser Reflexion an verschiedenen Flächen die gröfsten Verschiedenheiten darboten, mufsten die gröfste Mannichfaltigkeit von Wärmefarben enthalten. Das Ergebnifs der Untersuchung war: dafs die vom Platin ausgehende Wärme um so mannichfaltiger ist, je höher die Temperatur seines Glühezustandes steigt. Dafs diese Mannichfaltigkeit indessen nicht beständig mit der Temperatur zunimmt, geht z. B.

daraus hervor, dafs sie ungeändert bleibt, bis die Temperatur des Platins etwa 90° R. überschreitet; auch ist sie bei verschiedenen Wärmequellen nicht immer auf Seiten derjenigen gröfser, welche die höchste Temperatur hat, da z. B. rothglühendes Platin verschiedenartigere Wärmestrahlen aussendet als eine Alkoholflamme.

Es ist übrigens bemerkenswerth, dafs die verschiedenen Quellen sich nach der Mannichfaltigkeit ihrer Wärmestrahlen gerade so ordnen, wie diefs nach ihrer Reichhaltigkeit an verschiedenfarbigem Lichte der Fall seyn würde; denn offenbar ist die Argandische Lampe in dieser letztern Beziehung reicher, als das rothglühende Platin und dieses reicher, als die Alkoholflamme.

Ueber das specifische Gewicht, Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten.

H. Kopp *) hat hierüber eine ausgedehnte Arbeit veröffentlicht, die einen grofsen Reichthum von ausgezeichneten Beobachtungen enthält, aus welcher wir die hauptsächlichsten Resultate mittheilen:

1) Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.
0°	1,000000	14°	1,000556	40°	1,007531
1	0,999947	15	1,000695	45	1,009541
2	0,999908	16	1,000846	50	1,011766
3	0,999885	17	1,001010	55	1,014100
4	0,999877	18	1,001184	60	1,016590
5	0,999883	19	1,001370	65	1,019302
6	0,999903	20	1,001567	70	1,022246
7	0,999938	21	1,001776	75	1,025440
8	0,999986	22	1,001995	80	1,028581
9	1,000048	23	1,002225	85	1,031894
10	1,000124	24	1,002465	90	1,035397
11	1,000213	25	1,002715	95	1,039094
12	1,000314	30	1,004064	100	1,042986
13	1,000429	35	1,005697		

*) Pogg. Ann. Bd. LXXII, p. 1 u. 223.

2) Holzgeist (Methyloxydhydrat).

Siedepunkt 65°,5 bei 760 Mm. Bar. St.

Wahres Volum desselben bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.
0°	1,00000	25°	1,02912	50°	1,06049
5	1,00576	30	1,03513	55	1,06726
10	1,01154	35	1,04124	60	1,07425
15	1,01734	40	1,04751	65	1,08147
20	1,02319	45	1,05391		

Spec. Gew. des Holzgeistes 0,80307 bei 16°,9 oder berechnet 0,81796 für 0°.

3) Alkohol (Aethyloxydhydrat).

Siedepunkt 78°,4 bei 760 Mm. B. St.

Wahres Volum desselben :

Temp.	Wahres Volum.			
	I.	II_1.	II_2.	III. (Mittel)
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
5	1,00517	1,00521	1,00530	1,00523
10	1,01043	1,01047	1,01065	1,01052
15	1,01574	1,01578	10,1604	1,01585
20	1,02115	1,02118	1,02151	1,02128
25	1,02666	1,02668	1,02706	1,02680
30	1,03229	1,03227	1,03270	1,03242
35	1,03805	1,03798	1,03847	1,03817
40	1,04393	1,04384	1,04436	1,04404
45	1,04996	1,04983	1,05039	1,05006
50	1,05616	1,05598	1,05655	1,05623
55	1,06252	1,06229	1,06290	1,06257
60	1,06905	1,06884	1,06943	1,06910
65	1,07578	1,07557	1,07616	1,07584
70	1,08217	1,08252	1,08310	1,08278
75	1,08986	1,08971	1,89027 .	10,8994
80	1,09723	1,09714	1,09767	1,09735

Spec. Gew. des Alkohols 0,79821 bei 14°; reducirt auf 0° : 0,80950.

4) Fuselalkohol (Amyloxydhydrat).

Siedepunkt 131°,1 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	70°	1,06968	1,07028	1,06998
5	1,00449	1,00459	1,00454	75	1,07556	1,07616	1,07586
10	1,00902	1,00921	1,00911	80	1,08163	1,08221	1,08192
15	1,01361	1,01386	1,01373	85	1,08787	1,08843	1,08815
20	1,01823	1,01856	1,01840	90	1,09431	1,09485	1,09458
25	1,02292	1,02331	1,02311	95	1,10097	1,10147	1,10122
30	1,02768	1,02812	1,02790	100	1,10785	1,10831	1,10808
35	1,03253	1,03303	1,03278	105	1,11494	1,11536	1,11515
40	1,03747	1,03800	1,03773	110	1,12128	1,12263	1,12245
45	1,04252	1,04308	1,04280	115	1,12986	1,13017	1,13001
50	1,04767	1,04827	1,04797	120	1,13772	1,13794	1,13783
55	1,05297	1,05356	1,05327	125	1,14582	1,14597	1,14589
60	1,05838	1,05900	1,05869	130	1,15422	1,15431	1,15426
65	1,06395	1,06456	1,06425	135	1,16290	1,16291	1,16290

Spec. Gew. 0,8253 bei 0°.

5) Aether (Aethyloxyd).

Siedepunkt 34°,9 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,03129	1,03115	1,03122
5	1,00740	1,00759	1,00750	25	1,03973	1,03950	1,03962
10	1,01510	1,01526	1,01518	30	1,04834	1,04823	1,04829
15	1,02308	1,02309	1,02308	35	1,05713	1,05740	1,05726

Spec. Gew. desselben 0,72895 bei 6°,9; berechnet 0,73658 bei 0°.

6) Aldehyd (Acetyloxydhydrat).

Siedepunkt 20°,8 bei 760° Mm. B. St.

Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.
0°	1,00000	15°	1,02476
5	1,00790	20	1,03372
10	1,01616		

Spec. Gew. 0,80092 bei 0°.

7) Aceton.

Siedepunkt 56,3 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,05090	1,05085	1,05087
5	1,00684	1,00677	1,00680	40	1,05883	1,05885	1,05884
10	1,01381	1,01370	1,01357	45	1,06695	1,06705	1,06700
15	1,02092	1,02078	1,02085	50	1,07528	1,07547	1,07538
20	1,02817	1,02804	1,02810	55	1,08381	1,08410	1,08396
25	1,03558	1,03545	1,03551	60	1,09258	1,09297	10,9278
30	1,04315	1,04315	1,04310				

Spec. Gew. desselben 0,79945 bei 13°,9, oder berechnet 0,81440 bei 0°.

8) Benzol (Benzin C_{12} H_6).

Siedepunkt 80°,4 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	45°	1,05613	1,05637	1,05625
5	1,00589	1,00594	1,00529	50	1,06291	1,06313	1,06302
10	1,01185	1,01194	1,01190	55	1,06980	1,07001	1,06990
15	1,01790	1,01803	1,01796	60	1,07683	1,07701	1,07692
20	1,02402	1,02417	1,02410	65	1,08398	1,08416	1,08407
25	1,03025	1,03041	1.03033	70	1,09129	1,09144	1,09136
30	1,03656	1,03675	1,03665	75	1,09874	1,09887	1,09880
35	1,04297	1,04319	1,04308	80	1,10636	1,10646	1,10641
40	1,04950	1,04927	1,04961	85	1,11414	1,11410	1,11412

Spec. Gew. desselben 0,89911 bei 0°.

9) Ameisensäure (C_2 H_2 O_4).

Siedepunkt 105°,3 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,03556	1,03598	1,03577
5	1,00492	1,00503	1,00497	40	1,04088	1,04130	1,04109
10	1,00990	1,01010	1,01000	45	1,04627	1,04669	1,04648
15	1,01491	1,01518	1,01505	50	1,05173	1,05215	1,05194
20	1,01999	1,02032	1.02016	55	1,05727	1,05768	1,05748
25	1,02512	1,02548	1,02530	60	1,06291	1,06328	1,06310
30	1,03030	1,03071	1,03050	65	1,06862	1,06899	1,06880

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
70°	1,07443	1,07476	1,07460	90°	1,09860	1,09890	1,09875
75	1,08032	1,08065	1,08048	95	1,10429	1,10521	1,10507
80	1,08632	1,08662	1,08647	100	1,11134	1,11163	1,11148
85	1,09240	1,09271	1,09255	105	1,11788	1,11819	1,11803

Spec. Gew. 1,0267 bei 13°,7, oder berechnet 1,2227 bei 0°.

10) Essigsäure (C_4 H_4 O_4).

Siedepunkt 117°,3 bei 760° B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	65°	1,07234	1,07192	1,07213
5	1,00538	1,00520	1,00529	70	1,07838	1,07801	1,07820
10	1,01076	1,01044	1,01060	75	1,08453	1,08422	1,08438
15	1,01614	1,01563	1,01588	80	1,09080	1,09055	1,09067
20	1,02154	1.02105	1,02129	85	1,09719	1,09699	1,09709
25	1,02697	1,02641	1,02669	90	1,10371	1,10357	1,10364
30	1,03244	1,03183	1,03213	95	1,11039	1,11028	1,11033
35	1,03795	1,03733	1,03764	100	1,11721	1,11714	1,11717
40	1,04349	1,04288	1,04319	105	1,12420	1,12415	1,12417
45	1,04911	1,04851	1,04881	110	1,13135	1,13131	1,13133
50	1,05480	1,05423	1,05451	110	1,13867	1,13863	1,13865
55	1,06056	1,06003	1,06030	120	1,14618	1,14610	1,14614
60	1,06641	1,06593	1,06617				

Spec. Gew. 1,06195 bei 17°, oder berechnet 1,0805 bei 0°.

11) Buttersäure (C_8 H_8 O_4).

Siedepunkt 157°,0 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	50	1,05416	1,05463	1,05439
5	1,00521	1,00528	1,00525	55	1,05989	1,06038	1,06013
10	1,01045	1,01060	1,01052	60	1,06573	1,06620	1,06596
15	1,01573	1,01594	1,01583	65	1,07163	1,07211	1,07187
20	1,02105	1,02129	1,02117	70	1,07761	1,07808	1,07785
25	1,02643	1,02675	1,02659	75	1,08368	1,08414	1,08391
30	1,03185	1,03221	1,03203	80	1,08984	1,09029	1,09007
35	1,03734	1,03773	1,03754	85	1,09610	1,09652	1,09631
40	1,04287	1,04330	1,04309	90	1,10247	1,10285	1,10266
45	1,04848	1,04894	1,04871	95	1,10892	1,10928	1,10910

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
100°	1,11550	1,11581	1,11565	135°	1,16486	1,16476	1,16481
105	1,12218	1,12245	1,12231	140	1,17244	1,17226	1,17235
110	1,12898	1,12920	1,12909	145	1,18016	1,17990	1,18003
115	1,13590	1,13607	1,13598	150	1,18804	1,18768	1,18786
120	1,14295	1,14304	1,14299	155	1,19606	1,19562	1,19584
125	1,15011	1,15015	1,15013	160	1,20426	1,20371	1,20399
130	1,15742	1,15739	1,15741				

Spec. Gew. 0,98862 bei 0°.

12) Ameisenholzäther (ameisensaures Methyloxyd).

Siedepunkt 33°,4 bei 760 Mm. B. S.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,02906	1,02926	1,02916
5	1,00710	1,00705	1,00707	25	1,03685	1,03700	1,03692
10	1,01427	1,01429	1,01428	30	1,04498	1,04429	1,04495
15	1,02157	1,02168	1,02162	35	1,05354	1,05298	1,05326

Spec. Gew. 0,99840 bei 0°.

13) Ameisenäther (ameisensaures Aethyloxyd).

Siedepunkt 54°,9 bei 760 Mm. B. St.

Temperat	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	30°	1,04207	1,04216	1,04211
5	1,00684	1,00682	1,00683	35	1,04957	1,04964	1,04960
10	1,01368	1,01370	1,01369	40	1,05730	1,05731	1,05730
15	1,02060	1,02065	1,02062	45	1,06531	1,06520	1,06525
20	1,02762	1,02769	1,02766	50	1,07370	1,07334	1,07347
25	1,03476	1,03486	1,03481	55	1,08223	1,08174	1,08199

Spec. Gew. 0,92546 bei 15°,7, berechnet auf 0° : 0,94474.

14) Essigholzäther (essigsaures Methyloxyd).

Siedepunkt 56°,3 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	15°	1,01988	1,02021	1,02004
5	1,00636	1,00662	1,00649	20	1,02700	1,02721	1,02710
10	1,01299	1,01335	1,01317	25	1,03433	1,03438	1,03435

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
30°	1,04186	1,04172	1,04179	45°	1,06541	1,06492	1,06517
35	1,04957	1,04924	1,04940	50	1,07350	1,07312	1,07331
40	1,05741	1,05698	1,05719	55	1,08167	1,08156	1,08161

Spec. Gew. 0,93735 bei 15°,6, berechnet 0,95620 bei 0°.

15) Essigäther (essigsaures Aethyloxyd).

Siedepunkt 74,3 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	40°	1,05506	1,05536	1,05521
5	1,00631	1,00654	1,00642	45	1,06272	1,06294	1,06283
10	1,01276	1,01318	1,01297	50	1,07056	1,07073	1,07064
15	1,01939	1,01989	1,01964	55	1,07860	1,07871	1,07865
20	1,02618	1,02671	1,02644	60	1,08681	1,08692	1,08686
25	1,03315	1,03365	1,03340	65	1,09521	1,09537	1,09529
30	1,04027	1,04074	1,04050	70	1,10382	1,10409	1,10395
35	1,04758	1,04797	1,04778	75	1,11262	1,11305	1,11284

Spec. Gew. 0,91046 bei 0°.

16) Butterholzäther (buttersaures Methyloxyd).

Siedepunkt 95,9 bei 760° Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	55°	1,07308	1,07266	1,07287
5	1,00613	1,00592	1,00603	60	1,08056	1,08019	1,08037
10	1,01234	1,01197	1,01216	65	1,08823	1,08789	1,08806
15	1,01862	1,01813	1,01837	70	1,09608	1,09579	1,09594
20	1,02500	1,02443	1,02471	75	1,10415	1,10385	1,10400
25	1,03140	1,03077	1,03113	80	1,11242	1,11211	1,11226
30	1,03807	1,03746	1,03776	85	1,12092	1,12057	1,12074
35	1,04479	1,04419	1,04449	90	1,12965	1,12929	1,12944
40	1,05164	1,05107	1,05135	95	1,13863	1,13807	1,13835
45	1,05863	1,05810	1,05836	100	1,14786	1,14714	1,14750
50	1,06578	1,06530	1,06554				

Spec. Gew. 0,92098 bei 0°.

17) Butteräther (buttersaures Aethyloxyd).

Siedepunkt 114,8 bei 760 Mm. B. St.

Temperat.	Wahres Volum. V.	VI.	VII(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. V.	VI.	VII(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	60°	1,07713	1,07780	1,07747
5	1,00581	1,00603	1,00592	65	1,08442	1,08506	1,08474
10	1,01174	1,01212	1,01193	70	1,09185	1,09248	1,09216
15	1,01774	1,01826	1,01800	75		1,10006	1,09975
20	1,02385	1,02448	1,02417	80	1,10723	1,10783	1,10753
25	1,03007	1,03077	1,03042	85	1,11516	1,11581	1,11548
30	1,03641	1,03715	1,03678	90	1,12328	1,12394	1,12361
35	1,04287	1,04363	1,04325	95	1,13158	1,13229	1,13193
40	1,04945	1,05021	1,04983	100	1,14008	1,14086	1,14047
45	1,05616	1,05692	1,05654	105	1,14876	1,14966	1,14921
50	1,06301	1,06375	1,06338	110	1,15764	1,15868	1,15816
55	1,06999	1,07071	1,07035	120	1,16674	1,16794	1,16735

Spec. Gew. 0,90412 bei 0°.

18) Valerianholzäther (valeriansaures Methyloxyd).

Siedepunkt 116°,2.

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III.(Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	65°	1,08139	1,08198	1,08168
5	1,00563	1,00567	1,00565	70	1,08854	1,08914	1,08884
10	1,01135	1,01142	1,01138	75	1,09585	1,09645	1,09615
15	1,01715	1,01728	1,01721	80	1,10331	1,10389	1,10360
20	1,02306	1,02324	1,02315	85	1,11094	1,11150	1,11122
25	1,02908	1,02930	1,02919	90	1,11872	1,11925	1,11898
30	1,03519	1,03546	1,03532	95	1,12668	1,12715	1,12691
35	1,04141	1,04175	1,04158	100	1,13483	1,13522	1,13503
40	1,04776	1,04813	1,04794	105	1,14315	1,14344	1,14330
45	1,05422	1,05466	1,05444	110	1,15167	1,15184	1,15175
50	1,06081	1,06129	1,06105	115	1,16037	1,16040	1,16038
55	1,06753	1,06806	1,06779	120	1,16928	1,16914	1,16920
60	1,07439	1,07495	1,07467				

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte der einfachen Körper.

Scheerer hat vor Kurzem das Atomgewicht der Talkerde (Poggend. Annalen LXIX. S. 535) in sechs Versuchen = 251,43; 251,04; 250,69; 251,22; 250,82 und 250,61 im Mittel daher = 250,97 gefunden. Er hatte hierbei schwefelsaure Magnesia mit Chlorbarium gefällt. Von Berzelius auf einen möglichen Magnesiagehalt des schwefelsauren Baryts aufmerksam gemacht, hat Sch. *) seine Versuche in dieser Hinsicht wiederholt. Er fand hierbei die Vermuthung Berzelius' bestätigt und es zeigte sich, dafs durch diesen Fehler das Atomgewicht um etwa 0,39 zu klein gefunden worden war. Das Mittel von 7 Versuchen giebt mit dieser Correction 251,33 für das Atomgewicht der Talkerde.

Isidore Pierre **) hat das Aequivalent des Titans, aus dem Titanchlorid nach dem Zersetzen desselben mit Wasser, durch Fällen mit einer titrirten Silberlösung, demnach auf dieselbe Weise wie Pelouze ***) früher das Atomgewicht von Kalium, Natrium etc. bestimmt.

H. Rose hat dasselbe früher ebenfalls aus dem Titanchlorid durch Zersetzen mit Wasser, Wiegen der ausgeschiedenen Titansäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd zu 303,7 Grm. bestimmt.

*) Pogg. Ann. Nro. 3. 1847.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. S. 257.

***) Diese Annal. Bd. LVI. S. 202.

Die neuen Versuche von Pierre, die mit 700 — 800 Milligrammen Substanz angestellt wurden, gaben folgende Resultate für das Aequivalent des Titans.

I.	II.	III.	IV.	V.
314,8	314,4	314,9	311,8	309,4.

Die beiden letzten Versuche verwirft P. weil bei diesen das Gefäfs mit Titanchlorid kurze Zeit der Luft ausgesetzt war, wobei wahrscheinlich sich ein Theil desselben zersetzt hatte. Als Mittel der übrigen Versuche nimmt P. demnach das Aequivalent des Titans = 314,7 oder wenn H = 1 zu 25,17 an.

Aequivalent des Selens. F. Sacc *) hat verschiedene Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Selens angestellt. Das käufliche Selen (von Prag) enthält Tellur, Schwefel und schwefelsauren Kalk. Es wurde durch Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen und Subliniren des Rückstandes von Tellur und schwefelsaurem Kalk befreit. Die hierauf in Wasser gelöste Säure wurde kochend mit schwefligsaurem Ammoniak und Salzsäure zersetzt und das so erhaltene Selen als rein betrachtet.

Zur Bestimmung des Aequivalents wurde trockne selenige Säure durch Salzsäure und schwefligsaures Ammoniak reducirt und das Selen gewogen :

I. 0,6800 Grm. Säure gaben 0,4828 Selen,
II. 3,5227 » » » 2,5047 »
III. 4.4870 » » » 3,1930 » .

Hieraus berechnet sich das Aequivalent :

I.	II.	III.	Mittel
489,64	488,00	493,50	490,38.

Dieses Aequivalent wurde durch die Analyse des selenigsauren Baryts bestätigt; das Salz wurde durch Fällen von neutralem selenigsaurem Natron mit salpetersaurem Baryt dargestellt, ausgewaschen und bei Glühhitze getrocknet. Das gewogene Salz wurde dann mit einem Uebersohufs von Schwefelsäure geglüht und der schwefelsaure Baryt gewogen :

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXI. S. 119.

I.	0,5573	selenigs.	Baryt	gaben	0,4929	schwefels.	Baryt
II.	0,9942	»	»	»	0,8797	»	»
III.	0,2351	»	»	»	0,2080	»	»
IV.	0,9747	»	»	»	0,8621	»	»

in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Selenige Säure	41,97	41,93	41,93	41,96	41,95
Baryt	58,03	58,07	58,07	58,04	58,05
	100,00	100,00	100,00	100,00	110,00

Das Aequivalent des Selens ist hiernach 491,49.

Das Blei und Silbersalz gaben abweichende Resultate.

Als Mittel aller Bestimmungen nimmt Sacc das Aequivalent des Selens zu 490,93 an.

Ueber die polymere Isomorphie.

C. F. Naumann *) hat einige Bemerkungen über die von Th. Scheerer aufgestellte polymere Isomorphie **), die sich namentlich auf den Aspasiolith und den Serpentin stützt, mitgetheilt. Scheerer erklärt nämlich die Isomorphie von Cordierit und Aspasiolith durch die Annahme, dafs drei Atome Wasser ein Atom Magnesia isomorph ersetzen. Naumann weist nun nach, dafs man in diesem Falle ebensogut vier Atome Wasser als isomorphe Vertreter von einem Atome Magnesia annehmen könne, und dafs sogar die Annahme von fünf Atomen Wasser für ein Atom Magnesia zu einem mit der Analyse sehr nahe übereinstimmenden Resultat führe.

Der Cordierit steht zu mehreren anderen Mineralien in demselben Verhältnifs wie zum Aspasiolith und es ist wahrscheinlich, dafs Fahlunit, Weissit, Bonsdorffit, Praseolith, Chlorophyllit als blofse Umwandlungsgebilde des Cordierits zu betrachten sind.

*) Journal für prakt. Chem. Bd. XL. S. 1.

**) Diese Ann. Bd. LX. S. 184.

Für den Fahlunit, Praseolith und Chlorophyllit sind die Verhältnisse in der That völlig übereinstimmend mit denen des Aspasioliths, weil sie gerade so wie dieser bisweilen noch mit einem Kern von Cordierit beobachtet worden sind. Bei diesen Mineralien läfst sich aber eine Vertretung von Magnesia durch Wasser nicht annehmen, obgleich sie dem Cordierit isomorph sind, wie folgende Zusammenstellung der Formeln zeigt, worin die Formel des Cordierits $Al_2 O_3 \; 3 Si O_2 + 2 RO \; SiO_2 = Cor.$ gesetzt ist:

Aspasiolith	$= Cor. + \frac{5}{2} HO - \frac{1}{2} RO$
Esmarkit	$= Cor. + 2 HO$
Fahlunit	$= Cor. + 3 HO$
Bonsdorffit	$= Cor. + 4 HO$
Chlorophyllit	$= Cor. + \frac{4}{3} HO + \frac{2}{3} RO$
Praseolith	$= Cor. + 3 HO +$ RO.

Es bleibt für diese Mineralien demnach nur die Annahme, dafs sie ursprünglich Cordierit waren, der später Wasser aufgenommen hat, wobei zuweilen ein Verlust von Magnesia, zuweilen eine Aufnahme von Magnesia stattfand.

Ueber die Hydrate;

von *E. Frémy.*

(Journal de Pharm. et de Chim. T. XI. p. 169.)

Man kennt die zu verschiedenen Zeiten vorgeschlagenen Theorien, welche die Rolle des in den salzartigen Verbindungen enthaltenen Wassers erklären sollen. Einige Chemiker betrachten die Säurehydrate als wahre Wasserstoffsäuren, andere als Salze, in denen das Wasser die Rolle einer Basis spielt. Einige nehmen an, dafs es das Wasser ist, das den Säurehydraten die Fähigkeit ertheilt, sich mit Basen zu vereinigen, andere ver-

gleichen die Säurehydrate mit Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff theilweise durch Wasserstoff ersetzt ist etc.

Alle Chemiker wissen, dafs in mehreren Fällen ein bestimmtes Verhältnifs zwischen der Sättigungscapacität einer Säure und dem Wassergehalt des Hydrats derselben besteht. Diese Thatsache wurde zuerst von Graham in seiner Arbeit über Phosphorsäure aufser Zweifel gesetzt, und auch ich glaube ein deutliches Beispiel in meiner Untersuchung der Weinsäure und Traubensäure hierzu geliefert zu haben. Ich habe hierbei gezeigt, dafs die Sättigungscapacität dieser Säuren in dem Mafse abnimmt, als sich der Wassergehalt derselben vermindert. Soll man aber hiernach allgemein annehmen, dafs alle Säuren, sobald sie wasserfrei sind, die Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, verloren haben und also nicht mehr als Säuren betrachtet werden können? Diese so interessante Frage glaubte ich vor allen Dingen prüfen zu müssen. Als wesentlichen Charakter der Säuren mufs man die Fähigkeit derselben betrachten, Basen zu sättigen und andere Säuren aus ihren salzartigen Verbindungen zu verdrängen und ich habe daher zur Bestimmung der sauren Eigenschaften der wasserfreien Säuren sie auf wasserfreie Basen oder auf Salze einwirken lassen, die weniger fixe Säuren enthielten. Ich habe beinahe sämmtliche bekannten wasserfreien Säuren dieser doppelten Prüfung unterworfen, wie z. B. Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure und Zinnsäure.

Diese Versuche bestätigten zum Theil schon bekannte Sachen und bewiesen, dafs die eben erwähnten Säuren alle Eigenschaften einer Säure besitzen, ohne die Vermittelung des Wassers nöthig zu haben. Um nur eines Beispiels zu erwähnen, zersetzt völlig trockene schweflige Säure trockenes kohlensaures Natron bei gelinder Wärme vollständig und bildet schwefligsaures Natron, das seinerseits durch eine wasserfreie Säure, die aber weniger flüchtig als die schweflige Säure ist, zersetzt werden kann.

Es scheint demzufolge eine Anzahl Säuren zu existiren, die alle ihre sauren Eigenschaften behalten, selbst wenn sie ihr Hydratwasser verloren. Ferner strebte ich festzustellen, ob alle Säuren fähig wären, mit Basen Salze ohne Hydratwasser zu bilden und ob es nicht eine gewisse Anzahl Salze gäbe, in deren Zusammensetzung das Wasser als nothwendig erforderliches Element eintritt.

Im Allgemeinen nimmt man an, dafs das Krystallwasser sich in den Salzen aufserhalb des Salzmolecüls befinde und dafs dasselbe nur auf seine physikalischen Eigenschaften von Einflufs sey. Neuere Versuche scheinen jedoch zu beweisen, dafs das Wasser in vielen Fällen unumgänglich nothwendig zur Constitution der Salze ist. Wurtz zeigte, dafs die phosphorig- und unterphosphorigsauren Salze eine gewisse Menge Wasser enthalten, die ihnen nicht ohne vollständige Zersetzung entzogen werden kann. Ich fand, dafs derartige Hydrate weit zahlreicher sind, als man glaubt, und dafs es Klassen von Salzen giebt, deren Molecüle in der That ternär sind und durch die Verbindung einer Säure, einer Base und des Wassers entstehen. Regnault betrachtete schon längst das Krystallwasser der Salze als das Zwischenmittel, wodurch Salze gebildet werden, und dafs es ihnen nicht ohne gänzliche Veränderung der Eigenschaften der Salze entzogen werden könne *).

Wenn die starken Säuren, wie die Schwefel- oder Salpetersäure mit gleichfalls starken Basen, Salze fast stets ohne Hydratwasser bilden, so glaubte ich, dafs es sich vielleicht anders bei Säuren verhielte, bei denen die Verwandtschaft zu den Basen weniger deutlich hervortritt. Ich richtete deshalb mein Augenmerk hauptsächlich auf die Metalloxydhydrate, die sich in Alkalien lösen

*) Chevreul hat die verschiedenen Salze, welche aus derselben Base und derselben Säure bestehen, aber verschiedene Mengen Wasser enthalten, von einander getrennt.

und als schwache Säuren betrachtet werden können; ich erkannte, dafs diese Körper vorzugsweise die Eigenschaft haben, nur mit Basen, wenn sie Hydrate sind, Verbindungen einzugehen. Das Kupferoxydhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft getrocknet, ist zusammengesetzt aus :

$$Cu\,O + 2\,HO;$$

in diesem Zustande ist es vollständig in Kali und Natron löslich, wenn diese im Ueberschusse zugesetzt werden; die Auflösung ist von schön blauer Farbe. Dampft man sie, selbst unter dem Recipient einer Luftpumpe, ab, so zersetzt sie sich und es scheidet sich wasserfreies Kupferoxyd ab, das sich in Alkalien nicht löst.

Die Oxydhydrate des Zinns, Antimons und des Chroms lassen sich, meiner Analyse zufolge, durch die Formeln ausdrücken :

$$Sn\,O + H\,O;\ Sb\,O_5 + H\,O;\ Cr_2\,O_3 + 10\,HO;$$

sie lösen sich sämmtlich in Alkalien, büfsen aber ihre Auflöslichkeit ein, sobald sie ihr Hydratwasser verlieren. Ich überzeugte mich, dafs die Unauflöslichkeit dieser Oxyde in den Alkalien nur in dem Verschwinden des Wassers seinen Grund hatte und nicht in jener isomerischen Modification, die gewisse Oxyde während des Glühens erleiden und die Chevreul sehr richtig mit dem Coaguliren des Eiweifses vergleicht.

Es war mir durchaus unmöglich, krystallisirte Verbindungen jener Hydrate mit Alkalien zu erhalten; denn beim Abdampfen, selbst im luftleeren Raume, bemächtigt sich das überschüssig angewendete Alkali des Hydratwassers und bewirkt dadurch das Ausscheiden des wasserfreien Oxyds. Nichtsdestoweniger liefern uns diese Verbindungen den unbestreitbaren Beweis, dafs sie ohne Hydratwasser nicht bestehen können, und sie zeigen uns, dafs manche Hydrate ihre Auflöslichkeit in Alkalien nur dem Hydratwasser verdanken.

Eine genaue Untersuchung der Zinn- und Antimonsäure lieferte mir überzeugende Beispiele von Hydraten, die sich, wie die vorhergehenden, mit den Basen verbinden, in Folge ihrer grö-

ihrer Beständigkeit aber, ohne ihr Wasser zu verlieren, Hydratsalze bilden, die man leicht isolirt darstellen kann. Früher schon that ich dar, dafs die Ansicht von Berzelius über die beiden Zinnsäuren keineswegs zulässig sey und dafs sie verschiedene Aequivalente besäfsen. Neuere Entdeckungen bestätigen meine früheren Untersuchungen, sie bestätigen den Unterschied, den ich zwischen der Zinnsäure und der Säure, der ich den Namen *Metazinnsäure* gab, machte; es folgt aus meiner neuern Untersuchung, dafs die Metazinnsäure mit Wasser 3 Hydrate bilden kann; das erste ist unlöslich in Salpetersäure, löslich aber in Ammoniak, und wird erhalten, indem man die Lösung eines metazinnsauren Salzes durch eine Säure fällt; das zweite bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn und hat die Formel:

$$Sn_5\ O_{10} + 10\ HO;$$

es ist unlöslich in Ammoniak und Salpetersäure; das dritte wird durch Trocknen des vorhergehenden bei einer Temperatur von + 130° erhalten; seine Formel ist:

$$Sn_5\ O_{10} + 4\ HO.$$

Hauptsächlich aber bietet die Metazinnsäure in ihren Salzverbindungen ein besonderes Interesse dar und unterscheidet sich dabei wesentlich von der Zinnsäure. Zahlreiche Analysen beweisen es zur Genüge, dafs die neutralen metazinnsauren Salze, bei grofsem Ueberschufs des Alkali's gebildet, die allgemeine Formel haben:

$$Sn_5\ O_{10} + MO + 4\ HO,$$

während die zinnsauren Salze durch die Formel:

$$Sn\ O_2 + MO$$

ausgedrückt werden; das Aequivalent der Metazinnsäure ist folglich 5 Mal gröfser als das der Zinnsäure. Ferner stellte ich durch entscheidende Versuche fest, dafs die metazinnsauren Salze stets Hydrate, dafs sie nothwendiger Weise ternär sind und sich zersetzen, wenn man ihnen das Hydratwasser entzieht; die Metazinnsäure verliert hierbei ihre saure Eigenschaft, die zinnsauren

Salze können hingegen, wie fast alle anderen Salze, ohne Zersetzung entwässert werden. Die wesentliche Rolle, welche das Wasser in der Constitution der metazinnsauren Salze spielt, läfst sich leicht mittelst folgender Versuche ermitteln:

Erhitzt man metazinnsaures Kali, um ihm sein Wasser zu entziehen, so bewirkt man unmittelbar die Trennung der Säure von der Base; behandelt man das so entwässerte Salz mit Wasser, so löst letzteres nur Kali auf, ohne auch nur eine Spur von Metazinnsäure aufzunehmen, sie bleibt ungelöst zurück. Man bewirkt also hier eine ähnliche Zersetzung wie die, welche die Lösung des Kupferoxyds in Kali beim Erwärmen erleidet; beide Erscheinungen sind von einer und derselben Art. Die Entwässerung des metazinnsauren Natrons ist vielleicht noch merkwürdiger als die des Kalisalzes, denn sie findet unter + 100° statt. Dieses Salz ist in kaltem Wasser löslich; bringt man es aber in kochendes Wasser, so zersetzt es sich augenblicklich und im Wasser bleibt nur das Natron gelöst. Aus Vorstehendem geht das wichtige Resultat hervor, dafs ein und dasselbe Oxyd, indem es sich mit verschiedenen Quantitäten Wasser verbindet, zwei Säuren bilden kann, die sich durch ihre Eigenschaften, ihr Aequivalent und ihre Art und Weise, Salze zu bilden, von einander unterscheiden. Das Zinnoxyd ist übrigens nicht das einzige Oxyd, das dieses Verhalten zeigt.

Bei meinen Untersuchungen über Antimonsäure und die antimonsauren Salze untersuchte ich zuvörderst, ob die Antimonsäure sich nicht eben so wie die Zinnsäure in mehreren Verhältnisssen mit Wasser verbinden könne; ich verglich zu diesem Zwecke die Hydrate, die ich theils durch Zersetzung des Antimonchlorids, theils durch Präcipitation eines antimonsauren Salzes mit Säure erhalten hatte. Es geht aus meinen Untersuchungen hervor, dafs die nach verschiedenen Methoden bereitete und an trockner Luft getrocknete Antimonsäure eine constante Zusammensetzung zeigte, die der Formel: $SbO_5 + 4HO$ entspricht. Wenn

man sich der schon früher von mir aufgestellten Charaktere des Antimonsäurehydrats, auf verschiedene Art dargestellt, erinnert, so erkennt man, dafs alle übereinstimmen und unabhängig von der Art und Weise der Darstellung sind; es geht daraus hervor, dafs es nur ein einziges Hydrat der Antimonsäure giebt, oder mindestens, dafs die übrigen Hydrate nur schwierig isolirt werden können. Wenn die Antimonsäure uns nur wenig Interesse darbietet, so sind dafür die Verbindungen, die ihre Salze mit dem Wasser eingehen können, um so interessanter. Ich beobachtete, dafs jedes antimonsaure Salz sich mit dem Wasser in mehreren Verhältnissen verbinden und ternäre Gruppen, eine Art von Doppelsalzen, bilden kann, die sich nicht mit den gewöhnlichen Hydratsalzen vergleichen lassen; jede dieser Gruppen zeigt ein besonderes chemisches Verhalten, was sich im Verhältnisse ändert, als das Salz Wasser verliert. So bildet z. B. die Antimonsäure mit dem Kali ein wasserfreies Neutralsalz, das durch folgende Formel ausgedrückt wird :

$$Sb\ O_5 + KO.$$

Dieses Salz ist in Wasser gänzlich unlöslich und löst sich erst durch längeres Kochen; es entsteht durch die Einwirkung des Salpeters auf Antimon und wurde ziemlich allgemein für ein saures antimonsaures Salz gehalten. Es kann sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden; die eine dieser Verbindungen enthält 7 Aequivalente Wasser, ist krystallisirbar und hat die Eigenschaft, in Natronsalzen einen krystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag zu bewirken. Läfst man krystallisirtes antimonsaures Kali einige Minuten sieden, so nimmt es von Neuem Wasser auf und verwandelt sich in ein gummiähnliches Salz, welches die Eigenschaft verloren hat, in Natronsalzen einen Niederschlag zu erzeugen. Trocknet man letzteres Salz gelinde, so verliert es allmählig sein Wasser, durchläuft alle Zwischenstufen, die ich so eben beschrieb, bis es zur unlöslichen Modification des wasserfreien antimonsauren Kali's zurückgekom-

men ist. Jedes antimonsaure Salz kann eben so wie das Kalisalz mit Wasser zwei Hydratreihen bilden, die gemeinschaftliche Charaktere an sich tragen; so kann das antimonsaure Ammoniak, das ich der sorgfältigsten Prüfung unterwarf, auf gleiche Weise wie das Kalisalz, sich in zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden. Das eine dieser Hydrate hat zur Formel:

$$(Sb\ O_5 + NH_3 + HO) + 6\ HO,$$

es ist krystallinisch und schlägt Natronsalze nieder; das andere enthält ein Aequivalent weniger und ist in Wasser vollständig unlöslich. Die geringfügigsten Umstände, wie eine gelinde Temperaturerhöhung oder die Einwirkung des Lichts, genügen oft, um 1 Aequivalent Wasser aus dem krystallisirten antimonsauren Ammoniak auszuscheiden und es in das andere, pulverförmige und unlösliche zu verwandeln.

Nachdem ich nun die Constitution der antimonsauren Salze festgestellt und die wichtige Rolle erörtert, die das Wasser in diesen Salzen spielt, beschäftigte ich mich speciell mit denjenigen antimonsauren Salzen, die als Reagens auf Natron angewendet werden können und vermittelst welcher ein Fabrikant in Zukunft den hundertsten Theil kohlensaures Natron in der käuflichen Potasche entdecken kann.

In Vorstehendem sind die hauptsächlichsten Thatsachen beschrieben, die sich im Laufe der Untersuchung entwickelten; sie erlauben mir, daraus folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Es besteht eine grofse Anzahl Säuren, die entwässert werden können, ohne die Fähigkeit zu verlieren, sich mit Basen zu verbinden.

2) Mehrere Metalloxydhydrate, die man als schwache Säuren betrachten mufs, verdanken ihre sauren Eigenschaften nur dem Wasser, welches sie enthalten. Sie werden unlöslich in Alkalien, sobald sie ihr Hydratwasser verlieren.

3) Die zweite Oxydationsstufe des Zinns bildet zwei verschiedene Säuren. Die eine derselben, die Zinnsäure, hat die

Formel: $Sn\,O_2$, die andere: $Sn_5\,O_{10} + 4\,HO$; ich nenne dieselbe Metazinnsäure. Sie unterscheidet sich von der Zinnsäure nicht nur durch ihr gröfseres Aequivalent, sondern auch durch die Eigenschaft, mit den Basen Verbindungen einzugehen, in denen das Wasser unumgänglich nothwendig ist und das nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden kann.

4) Auch die antimonsauren Salze können mit dem Wasser Verbindungen eingehen, die sich bei jeder Base wiederholen; ihre Charaktere sind eigenthümlich und wohl unterschieden. Verändert man das Verhältnifs des Wassers, so erleidet das Salz eine Modification, die seine Haupteigenschaften völlig verändert.

Dieser erste Theil meiner Arbeit über die Hydrate bezweckte, den Einflufs zu zeigen, den das Wasser auf eine grofse Anzahl von Salzgruppen ausübt, und zu beweisen, dafs es häufig das Wasser allein ist, welches die sauren Eigenschaften gewisser Metalloxyde bedingt. Im zweiten Theile werde ich die Eigenschaften und die Zusammensetzung einiger anderer Hydrate, vorzüglich der gold- und platinsauren Alkalien, die ich neuerdings krystallisirt erhielt, auseinandersetzen.

---

b) Unorganische Chemie.

Ozon.

Schönbein *) hat die Beobachtung gemacht, dafs durch Phosphor ozonisirte Luft beim Schütteln mit schwefelsaurem, salzsaurem oder salpetersaurem Manganoxydul, Mangansuperoxydhydrat fällt und er wendet daher trockne Papierstreifen, die mit schwefelsaurem Manganoxydul getränkt sind, als Reagens auf Ozon an, indem dieselben in ozonhaltige Luft gebracht, nach

*) Pogg. Ann. Bd. LXXII. S. 450.

wenigen Secunden schon eine bräunliche Färbung annehmen. Dieselbe Reaction tritt bei dem mittelst Reibung oder galvanischer Elektricität erzeugten Ozon ein.

Chlor und Brom bringen dieselbe Reaction hervor. Schönbein empfiehlt daher die Lösung eines Manganoxydulsalzes als sympathetische Tinte, wobei das beschriebene Blatt nur in eine mit Phosphor ozonisirte Luft gebracht werden mufs, um anfangs eine hellbräunlichgelbe Färbung zu zeigen, die im Laufe einiger Stunden dunkler wird. Durch schweflige Säure verschwindet die Färbung wieder, läfst sich aber durch Ozon von Neuem hervorbringen. Dieselbe Entfärbung bringt Untersalpetersäure hervor.

Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks.

Eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak zersetzt sich bekanntlich in der Wärme in Stickstoff und Wasser. Millon *) hat nun die Beobachtung gemacht, dafs diefs zuweilen plötzlich, beinahe freiwillig, zuweilen nur schwierig geschieht. Die Ursache hiervon ist folgende: Setzt man zu einer wässerigen Lösung des reinen Salzes einen Tropfen Ammoniak, so kann man dieselbe lange erhitzen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Bringt man dagegen einen Tropfen Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure hinzu, so tritt die Zersetzung plötzlich ein. Es läfst sich demnach salpetrigsaures Ammoniak leicht darstellen, wenn man salpetrige Säure in überschüssiges Ammoniak leitet und über Kalk abdampft.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XIX. p. 255.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Oxyde des Stickstoffs.

Leconte *) giebt an, dafs Salpetersäure von 36° durch Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur von 18—20° in der Art zersetzt wird, dafs sich Schwefel ausscheidet und Stickoxyd und Untersalpetersäure bildet. Der abgeschiedene Schwefel ist weich, wie der bei hoher Temperatur in Wasser gegossene und behält diesen Zustand während 8 Tagen bei. Anfangs besteht das entweichende Gas nur aus Stickoxyd und Untersalpetersäure; letztere wird später durch Schwefelwasserstoff ersetzt. Beide Gase können nicht nebeneinander bestehen, ohne sich sogleich in Wasser, Schwefel und Stickoxydgas zu zersetzen. Stickoxydgas und Schwefelwasserstoffgas wirken trocken nicht aufeinander ein; sobald aber Sauerstoff hinzutritt, findet eine Zersetzung statt, wobei indessen Stickoxydgas unverändert zurückbleibt und so unendliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas zersetzen kann. Im feuchten Zustande zersetzen sich Stickoxyd und Schwefelwasserstoff dagegen, wie bekannt, in Schwefelammonium und Stickoxydulgas.

Der Rückstand von der Zersetzung der Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff bestand bis auf geringe Mengen von salpetersaurem Ammoniak ganz aus schwefelsaurem Ammoniak.

Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und umgekehrt.

F. Kuhlmann **) hat in Beziehung auf die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak, sowie die des Ammoniaks in

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI. p. 180.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 223.

Salpetersäure Versuche angestellt, deren Resultate wir in dem Folgenden mittheilen.

Bringt man einige Stückchen Salpeter in mit 5—6 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure, worin einige Stückchen Zink, so wird die Wasserstoffentwicklung augenblicklich schwächer und hört selbst ganz auf, bis sämmtliche Säure des salpetersauren Salzes in Ammoniak umgewandelt ist. Im Falle die Schwefelsäure concentrirter war, ist die Einwirkung weit heftiger; unter beträchtlicher Temperaturerhöhung bildet sich viel viel Ammoniak, es entweicht zugleich Stickstoffoxyd.

Wendet man statt Schwefelsäure Salzsäure an, so ist die Reaction dieselbe, nur heftiger; ebenso kann man den Salpeter durch ein anderes salpetersaures Salz und das Zink durch Eisen etc. ersetzen. Bringt man ein salpetersaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure und Schwefeleisen zusammen, so wird die Salpetersäure in Ammoniak verwandelt, und es scheidet sich hierbei Schwefel ab.

Nimmt man statt verdünnter Schwefelsäure und Schwefeleisen Salzsäure und Schwefelantimon, so ist die Erscheinung dieselbe.

Bei allen diesen Reactionen bildet sich auf 1 Aequivalent zersetzter Salpetersäure 1 Aequivalent Ammoniak und 5 Aequivalente Wasser.

Bringt man ein salpetersaures Metalloxyd, dessen Metall durch Zink fällbar ist, z. B. Kupfer, in ein Gemenge von Zink und Chlorwasserstoffsäure, so wird das Zink äufserst schnell aufgelöst und das desoxydirte Metall gefällt. Die Salpetersäure wird hierbei ohne Gasentwicklung in Ammoniak umgewandelt. Dieselbe Umwandlung findet ferner theilweise statt: auf Zusatz von Salpeter zu einer Lösung von Schwefelarsenik in Aetzkali; beim Zusammenbringen von schwacher Salpeterlösung mit Eisenoxydulhydrat oder Zinnoxydulhydrat, beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine salpeterhaltige Auflösung von Chlorantimon.

Kuhlmann schliefst hieraus, dafs der Wasserstoff in statu nascenti die Salpetersäure in Ammoniak überführe und dafs demnach dasselbe bei der Fäulnifs salpeterhaltiger organischer Substanzen stattfinde. Derselbe versuchte nun die Oxydation der Elemente des Ammoniaks durch Sauerstoff in statu nascenti.

Bei der Destillation von doppeltchromsaurem Kali, concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak erhält man Salpetersäure. Nur im Falle nicht genug schwefelsaures Ammoniak vorhanden war, entwickelt sich viel Sauerstoff.

Erhitzt man ein Gemenge von salpetersaurem oder chlorsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak, so wird das Ammoniak vollständig in salpetrige Säure verwandelt.

Es destillirt ferner Salpetersäure, wenn man ein Gemenge von Mangansuperoxyd, schwacher Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak erhitzt. Läfst man concentrirte Schwefelsäure auf ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd oder Mennige mit Schwefelammonium in der Wärme einwirken, so entweicht Salpetersäure. Bringt man zu einer Mischung von Bariumsuperoxyd und schwefelsaurem Ammoniak Schwefelsäure, so entwickeln sich Sauerstoff und Dämpfe von Salpetersäure.

Früher schon hatte Kuhlmann gezeigt, dafs beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniakgas und atmosphärischer Luft durch ein glühendes Porzellanrohr etwas Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd erzeugt wird. Leichter findet dasselbe statt, wenn man Ammoniakgas über Superoxyde leitet, wozu sich besonders das Mangansuperoxyd gut eignet, indem es wieder durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft in Oxyd-oxydul $Mn_3 O_4$ verwandelt wird, das dieselbe Wirkung auf Ammoniak besitzt.

Oxydation durch Sauerstoff, der durch den elektrischen Strom entwickelt wird.

Es ist durch die Untersuchung Kolbe's bekannt, dafs die schweflige Sesquichlorkohlenstoffsäure durch die stärksten Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Königswasser etc. nicht verändert wird, dafs sie aber unter dem Einflufs eines leicht oxydirbaren Metalls, das den positiven Pol einer elektrischen Säule bildet, eine andere gepaarte Säure bildet, in der ein oder mehrere Aequivalent Chlor durch Wasserstoff vertreten sind.

Seitdem hat Kolbe *) die Erfahrung gemacht, dafs diese Säure vollkommen zersetzt wird, wenn man zwei Platinplatten als Elektroden anwendet, wobei am positiven Pol sich Sauerstoff entwickelt.

Zersetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes dieser Säure mit Hülfe einer Bunsen'schen Batterie von vier Paaren, so entwickelt sich zu Anfang am negativen Pol kein Wasserstoffgas, indem sich die ebenerwähnten Säuren bilden, während am positiven Pol Chlorgas, Sauerstoffgas und Kohlensäure sich entwickeln. Im Augenblicke der Zersetzung nimmt die Flüssigkeit eine saure Reaction durch freie Salzsäure und Schwefelsäure an, deren Menge fortwährend zunimmt. Am negativen Pol entwickelt sich nun zugleich Wasserstoff und nach vollendeter Einwirkung und vollkommener Zersetzung der Salzsäure erscheinen in der Flüssigkeit octaëdrische Krystalle von überchlorsaurem Kali. Aufserdem enthält dieselbe doppelt schwefelsaures Kali und freie Schwefelsäure :

$$KO, C_2 Cl_3 S_2 O_5 + 12\,HO = KO, ClO_7 + 2\,SO_3 + 2\,CO_2 + 2\,Cl.$$

Diese interessante Bildung von Ueberchlorsäure veranlafste Kolbe zu folgenden Versuchen : Eine neutrale Lösung von

*) Phil. Mag. 1847. p. 334.

Chlorkalium wurde mittelst des elektrischen Stroms zersetzt. Sie wurde sogleich alkalisch; zugleich entwickelte sich Chlor und Wasserstoff unter Bildung von chlorsaurem Kali. Letzteres entstand nicht durch Einwirkung von Chlor auf das Kali, denn auf Zusatz von 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Chlorkalium bildete sich dennoch zuerst chlorsaures, später überchlorsaures Kali.

Concentrirte Salmiaklösung entwickelt am positiven Pol weder Sauerstoff, noch Wasserstoff am negativen. Die Platinplatte, welche als positiver Pol dient, bedeckt sich aber mit Tröpfchen von Chlorstickstoff, welcher explodirt, sobald man die Pole miteinander in Berührung bringt*).

Cyankalium verwandelt sich unter gleichen Umständen in cyansaures Kali.

Verunreinigung des Broms.

Poselger**) bemerkte, dafs die letzten Antheile des käuflichen Broms einer höheren Temperatur zur Destillation bedurften. Der Siedepunkt stieg von 50° bis 120°. Das zuletzt übergehende war, wie die Analyse zeigte, Bromkohlenstoff.

Mehrere Sorten Brom enthielten mehr oder weniger Bromkohlenstoff; eine aus der Schönebecker Fabrik 6—8 pC. Wahrscheinlich entsteht dieser Bromkohlenstoff durch die Einwirkung des Broms auf den zur Darstellung gebrauchten Aether.

Ueber die Zersetzung des Jodkaliums durch Säuren.

Ueber das Verhalten des Jodkaliums gegen Schwefelsäure sind von Diesel und darauf auch von Wackenroder einige Versuche angestellt worden (Archiv der Pharm. XLIX. 275). Diesel

*) Dieselbe Beobachtung wurde von Prof. Böttger gemacht und in Giefsen (1846) gezeigt.

**) Pogg. Ann. 1847. 6.

hat schon früher eine, wie er glaubt, häufige Verunreinigung des Jodkaliums mit Schwefelkalium nachgewiesen, welche besonders sich einstellt, wenn das Jodkalium durch Zersetzung von Jodzink mittelst kohlensauren Kali's erhalten wird und das verwendete Zink, wie es oft vorkommt, schwefelhaltig war (Ebend. XLVII. S. 296). Diesel fand, dafs Jodkalium, welches ganz frei von Schwefelkalium war, bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure diese nicht allein in schweflige Säure, sondern auch zum Theil in Schwefelwasserstoff verwandelt. Ebenso entwickelt sich Schwefelwasserstoff, wenn Chlorwasserstoffsäure, welche zur Zerlegung angewendet wird, schwefelsäurehaltig ist.

Wackenroder fand dasselbe, mag man die Schwefelsäure auf das Jodkalium kalt oder warm einwirken lassen. Mit dem 4—6fachen Wasser verdünnt, giebt die Schwefelsäure keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit wird durch ausgeschiedenes Jod gelb gefärbt. Wackenroder behauptet, aus reinem Jodkalium und reiner Schwefelsäure und Phosphorsäure niemals Schwefelwasserstoff erhalten zu haben. Durch Zinnchlorür läfst sich die kleinste Menge Schwefelkalium nachweisen; es entweicht Schwefelwasserstoff, welcher sich leicht entdecken läfst. In der Kälte scheiden sich aus der Mischung orangenrothe Büschel aus, vielleicht aus Zinnjodür und Zinnchlorür bestehend.

Rose bemerkte bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Jodkalium nur die Entstehung von schwefliger Säure und Jod, unter Bildung von schwefelsaurem Kali (Poggend. Ann. XXXVIII. S. 121.)

Marchand bemerkt hierzu: Verdünnte Schwefelsäure entwickelt mit Jodkaliumlösung keine Spur von Schwefelwasserstoff, scheidet jedoch, wie Wackenroder bemerkt, eine *sehr* kleine Menge von Jod aus. Enthielt das Jodkalium auch nur sehr geringe Mengen von Schwefelkalium, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, sobald die Menge des ausgeschiedenen Jods nicht

mehr hinreicht, denselben zu zerlegen, und somit sind in der That höchst unbedeutende Verunreinigungen der Art leicht durch verdünnte Schwefelsäure noch mit Sicherheit nachzuweisen. (Journ. für prakt. Chem. XL. S. 422.)

Fluor.

Louyet *) hat mittelst der Knox'schen Apparate von Flufsspath sich mit der Darstellung des Fluor's beschäftigt. Er zersetzte Fluorsilber durch trocknes Chlorgas oder mittelst Jod und erhielt so ein in dünnen Schichten farbloses Gas, das vegetabilische Farben nicht bleichte, Wasser schnell zersetzte, auf Glas nur wenig einwirkte und aufser Gold und Platin die meisten Metalle angriff.

Das Fluorsilber ist ein zerfliefsliches Salz, das in der Wärme zersetzt wird, es enthält Wasser, das nur durch Erwärmen und unter stattfindender Zersetzung ausgetrieben werden kann. Es entwickeln sich dabei saure Dämpfe. Löst man Quecksilberoxyd in Flufssäure auf, so erhält man beim Abdampfen ein gelbes krystallinisches Salz, das beim Erwärmen Säure verliert und ein Oxyfluorür von Quecksilber zurückläfst.

Fluorblei wird durch Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt; es entsteht $PbO, SO_3 + PbFl$, das von Schwefelsäure nicht weiter zersetzt wird.

L. erhielt aus reinem Flufsspath 173,5—173,4 pC. schwefelsauren Kalk und berechnet hieraus das Aequivalent des Fluor's zu 19,18 (H = 1).

Man hat bis jetzt angenommen, dafs wasserfreie Fluorwasserstoffsäure sich leicht zu einer Flüssigkeit condensiren lasse.

*) Compt. rend. XXII. p. 960.

Louyet *) bemerkt dagegen, dafs die mittelst wasserfreier Phosphorsäure dargestellte Fluorwasserstoffsäure selbst bei — 12° C. und gewöhnlichem Druck gasförmig bleibt, und nur wenn sie Wasser enthält, sich hierbei condensirt. Das Gas raucht äufserst stark an der Luft, es greift Glas kaum an und L. glaubt, dafs es möglich sey, dasselbe über Quecksilber in einer vollkommen trocknen Glasglocke aufzusammeln.

Schwefligsaure Salze.

Sheridan Muspratt **) hat, in Folge der Untersuchung von Rammelsberg ***), über denselben Gegenstand einen Theil seiner früheren Versuche †) wiederholt.

Schwefligsaures Natron wurde durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure und Stehenlassen über Schwefelsäure gewonnen. Die Krystalle reagiren schwach alkalisch, besitzen einen kühlenden Geschmack. 7,10 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 4,19 Grm. Wasser oder 59,0 pC.; hiernach ist die Formel: $NaO, SO_2 + 10$ aq. Vauquelin beschrieb ein Salz: $NaO, SO_2 + 8$ aq., während eine Analyse von Rammelsberg die annähernde Formel: $NaO, SO_2 + 7$ aq. gab.

Zweifach schwefligsaures Natron. Rammelsberg erhielt ein Salz, dem er die Formel gab: $2 (NaO + 2 SO_2) + HO$.

Muspratt bemerkt, dafs die Resultate Rammelsberg's ebensogut mit der Formel: $NaO\,SO_2 + HO, SO_2$, die Muspratt bei seiner früheren Arbeit aufstellte, übereinstimmen.

*) Compt. rend. XXIV. p. 434.

**) Phil. Mag. XXXX. p. 414.

***) Pogg. Ann. LXVII. S. 245.

†) Diese Ann. Bd. L. S. 280.

Schwefligsaures Ammoniak. Aus der wässerigen Lösung erhält man es nicht von gleichbleibender Zusammensetzung. Die früher aus Alkohol und Aether dargestellten Salze hatten die Formel :

$$NH_4O,\ SO_2,\ HO \text{ und } NH_4O,\ 2\ SO_2.$$

Ein hiervon verschiedenes Salz erhielt M. beim Einleiten von schwefliger Säure in Aetzammoniak bis zum Verschwinden jedes Geruchs und Zusatz von absolutem Alkohol. Nach einiger Zeit hatte sich eine weifse, glänzende Krystallmasse abgesetzt, die über Schwefelsäure getrocknet, alkalisch reagirte und schwach nach Ammoniak roch. Sie gab 40,36 pC. schweflige Säure und hat demnach die Formel :

$$2\ (NH_4O,\ SO_2) + NH_3 + 3\ HO,$$

welche 40,1 pC. schweflige Säure verlangt.

Schwefligsaures Eisenoxydul. Fein zertheiltes metallisches Eisen wurde schnell in schwefliger Säure gelöst. Die schwach grüne Flüssigkeit gab beim Verdampfen im leeren Raum kleine, beinahe farblose Krystalle, die sich nur schwierig in Wasser lösten. Sie verwandeln sich an trockner Luft nur langsam, an feuchter schnell in schwefelsaures Salz. Der Gehalt an schwefliger Säure, den M. bestimmte, kommt genau mit dem von Fordos und Gélis gefundenen (34,0) überein, welche die Formel aufstellten:

$$FeO,\ SO_2 + 3\ HO.$$

Schwefligsaures Eisenoxyd. In Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat löst sich beim Einleiten von schwefliger Säure unter blutrother Färbung auf, die jedoch an der Luft wieder verschwindet. Entfernt man durch Erwärmen die überschüssige schweflige Säure und läfst man sie mehrere Tage an der Luft stehen, so bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, dessen Formel nach Köne :

$$Fe_2\ O_3,\ SO_2 + 7\ aq.$$

Muspratt bemerkte, dafs auf Zusatz von Kali zur blut-

rothen Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag entstand, wobei die Flüssigkeit sauer blieb.

Die Zusammensetzung desselben ist:

		berechnet	gefunden
3 Aeq.	schweflige Säure	30,66	30,11
2 „	Kali	30,06	„
1 „	Eisenoxyd	24,93	24,19
5 „	Wasser	14,35	14,83
		100,00.	

Schwefligsaures Nickeloxydul. Muspratt hat früher zwei Salze erhalten:

$$NiO, SO_2 + 4\,HO$$
$$NiO, SO_2 + 6\,HO;$$

letztere Formel stimmt mit den Resultaten von Fordos, Gélis und Rammelsberg. Ersteres Salz stellte M. nochmals dar durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, das kohlensaures Nickeloxydul suspendirt enthielt. Die Auflösung wurde filtrirt und erwärmt; es schieden sich aus ihr eine Menge kleiner grünlicher Krystalle ab, die in Wasser fast unlöslich waren. Beim Verbrennen wurde ein Wassergehalt von 34,55 pC. gefunden, übereinstimmend mit ersterer Formel, die 34,1 pC. verlangt.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd. Kohlensaures Kadmiumoxyd wird durch schweflige Säure leicht aufgelöst; auf Zusatz von absolutem Alkohol entsteht ein thonerdeähnlicher Niederschlag, der beim Erhitzen in einer Röhre kein Wasser abgiebt. Läfst man den Niederschlag in der Flüssigkeit stehen, so setzen sich schöne, silberglänzende Krystalle ab, deren Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden
1 Aeq.	schweflige Säure	28,19	27,98
1 „	Kadmiumoxyd	55,99	„
2 „	Wasser	15,82	15,90
		100,00.	

Muspratt konnte nicht das Doppelsalz erhalten, dessen Formel nach Rammelsberg:

$$2\ (CdO,\ SO_2) + NH_3 \text{ ist.}$$

Schwefligsaures Kupferoxyd. Das schöne rothe Salz, das sich bildet, wenn man die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Ammoniak zusammenbringt, oder auch beim Einleiten von schwefliger Säure in Wasser das Kupferoxyd suspendirt enthält, wurde zuerst von Chevreul analysirt, der ihm die Formel:

$$3\ Cu_2O + 4\ SO_2 + 5\ HO \text{ gab.}$$

Muspratt fand die Formel:

$$Cu_2O,\ SO_2 + HO$$

und Böttinger's *) Resultate stimmen mit der Formel:

$$3\ Cu_2O,\ 4\ SO_2 + 4\ HO$$

Rammelsberg giebt an, dafs es ein Doppelsalz von der Formel:

$$(CuO,\ SO_2) + (Cu_2O,\ SO_2) + HO \text{ ist.}$$

Muspratt hat dieses Salz zu wiederholten Malen dargestellt, indem er durch Kupferoxyd enthaltendes Wasser schweflige Säure leitete und nach vollständiger Auflösung erwärmte. Die rothe Verbindung schied sich in schönen Krystallen ab, welche so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden, bis das Filtrat durch *Chlorbarium* nicht im mindesten getrübt wurde. Unter der Luftpumpe getrocknet wurden sie der Analyse unterworfen. Sie enthielten immer Spuren von Schwefelsäure.

Die Analyse gab in 5 Bestimmungen von 28,7—30,8 pC. Kupferoxydul. Im Falle die Base nur Kupferoxydul ist, ist die einzig mögliche Formel:

$$Cu_2O,\ SO_2 + HO.$$

Rammelsberg fand darin 34,5—35,1 pC. schweflige Säure und Muspratt schliefst daraus, dafs dessen Salz nicht so gut ausgewaschen war, als das seinige.

*) Diese Ann. Bd. LI. S. 412.

Die Lösung des Salzes in Chlorwasserstoffsäure war farblos und gab mit Kalilauge einen weifsen Niederschlag; gelbes Blutlaugensalz bewirkte einen weifslichen Oiederschlag, der sich im Ueberschufs von Salzsäure löste. Das rothe Salz wurde durch siedendes Wasser zersetzt; die Formel des Rückstandes ist :

$$2\ (Cu_2O,\ HO) + SO_2.$$

Böttinger bemerkte schon, dafs dieses Salz bei fortgesetztem Sieden mit der Flüssigkeit schweflige Säure verliert, dabei heller von Farbe wird, was M. nur bestätigen kann und woraus sich die Abweichungen der Resultate verschiedener Chemiker erklären.

Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Natron. Setzt man zu einem Gemische der Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Natron absoluten Alkohol, so scheidet sich eine röthliche Flüssigkeit ab, welche im leeren Raum schöne gelbe Krystalle absetzt, deren Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden
1 Aeq.	Kupferoxydul	9,36	10,67
6 „	schweflige Säure	25,62	44,44
5 „	Natron	20,52	„
38 „	Wasser	40,50	40,32
		100,00.	

Schwefligsaures Kupferoxydul und Ammoniak. Man setzt schwefligsaures Ammoniak zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und erwärmt auf etwa 57° C. Nach einiger Zeit scheiden sich silberähnliche, stark lichtbrechende Flocken ab. Das Salz über Schwefelsäure getrocknet gab 34,0 pC. schweflige Säure, übereinstimmend mit der Formel Böttinger's:

$$2\ (Cu_2O,\ SO_2) + NH_4O,\ SO_2 + 3\ aq.$$

Beim Erwärmen dieser Verbindung mit Wasser wird sie zersetzt und das rothe Salz abgeschieden.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Nach Versuchen von Barreswil *) erhält man durch Destillation concentrirter Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure wasserfreie Schwefelsäure; der Rückstand besteht aus glasiger Phosphorsäure. Die Mischung von Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Phosphorsäure wirkt nicht auf organische Substanzen, wie Papier, Baumwolle etc., während dieselben von rauchender Schwefelsäure sogleich zerstört werden.

Schwefelphosphorsäure und Phosphoroxychlorür.

A. Wurtz hat früher gefunden, dafs die phosphorige Säure und unterphosphorige Säure eine gewisse Menge Wasser enthält, welche durch Basen nicht vertreten werden kann **). In neuerer Zeit ***) hat derselbe zwei neue Verbindungen des Phosphors entdeckt, deren Molecül gleichfalls ternär ist; die eine läfst sich als Phosphorchlorid betrachten, in dem zwei Aeq. Chlor durch zwei Aeq. Sauerstoff ersetzt sind; die andere ist Phosphorsäure, in der zwei Aeq. Sauerstoff durch zwei Aeq. Schwefel ersetzt sind.

Schwefelphosphorsäure erhält man durch Behandlung von Sérullas' Chlorsulfuret mit überschüssiger Natronlauge in einem Destillirapparat. Beim Erwärmen im Wasserbade entsteht ein Sieden, wobei etwas Chlorsulfuret mit in die Vorlage übergeht und wenn alles Chlorsulfuret verschwunden ist, läfst man die Lauge erkalten. Die Flüssigkeit gesteht gewöhnlich zu einer Masse, die man abtropfen läfst, worauf man die zurückbleibenden

*) Compt. rend. XXV. p. 30.

**) Diese Ann. Bd. XLVIII. S. 49.

***) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 472.

Krystalle mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Folgende Gleichung zeigt die Reaction:

$$P\,(Cl_3\,S_2) + 6\,NaO = P\,(O_3\,S_2) + 3\,NaO + 3\,Cl\,Na.$$

Man mufs überschüssiges Natron anwenden, weil die freie Schwefelphosphorsäure sich leicht in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$PO_3\,S_2 + 3\,HO + 2\,HO = PO_5 + 3\,HO + 2\,HS.$$

Schwefelphosphorsaures Natron ist in siedendem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden 6seitigen Tafeln.

Die Analyse führte zur Formel:

$$PO_3\,S_2 + 3\,NaO + 24\,aq.$$

Demnach analog dem dreibasisch phosphorsauren Natron:

$$PO_5 + 3\,NaO + 24\,aq.\ (Graham).$$

Die Auflösung des Natronsalzes reagirt stark alkalisch; Chor, Brom und Jod zersetzen es augenblicklich unter Freiwerden von Schwefel und Bildung von phosphorsaurem Natron.

Die schwächsten Säuren machen Schwefelphosphorsäure frei, die sich beim Sieden sogleich zersetzt. Das Kalk-, Baryt- und Strontiansalz ist unlöslich; Nickel- und Kobaltsalz desgleichen werden beim Sieden geschwärzt. Das Bleisalz ist anfangs weifs, wird nach einigen Stunden schwarz durch Schwefelblei.

Phosphoroxychlorür. Läfst man Phosphorchlorid in einer schlecht verkorkten Flasche stehen, so wird es allmählig flüssig, wobei viel Salzsäure entweicht. Wenn alles Chlorid verschwunden ist, destillirt man die Flüssigkeit und fängt erst das bei 110° übergehende, das Phosphoroxychlorür, auf. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem, dem des Phosphorchlorürs ähnlichen, Geruch. Spec. Gew. 1,7 bei 12°. An der Luft verbreitet sie weifse Dämpfe, Wasser zersetzt sie unter Bildung von Phosphorsäure und Salzsäure, von Schwefelwasserstoff wird sie nicht verändert; mit Ammoniak bildet sie eine feste, weifse Verbindung. Ihre Formel ist: $PCl_3\,O_2$; ihre Ent-

stehung zeigt die Gleichung: $PCl_5 + 2HO = PCl_3 O_2 + Cl_2 H_2$. Dampfdichte 5,40 gefunden; 5,32 berechnet (4 Vol.). In der Absicht, analoge Brom-, Jod- und Cyanverbindungen zu erhalten, stellte Wurtz verschiedene Versuche an, die ein negatives Resultat gaben. Es hat sich dabei gezeigt: 1) dafs Jod sich nicht direct mit Phosphorchlorür verbindet und dafs es den Schwefel nicht aus dem Chlorsulfuret verdrängt; 2) dafs Jodwasserstoffsäure das Phosphorchlorid in Chlorür, Jod und Salzsäure zersetzt; 3) dafs das Cyanquecksilber mit Phosphorchlorid destillirt, Chlorür und gasförmiges Chlorcyan liefert.

Neue Säuren des Schwefels.

Plessy *) hat durch fortgesetztes Studium der Zersetzung des Chlorschwefels durch wäßerige schweflige Säure mehrere neue Thatsachen gefunden und glaubt aus ihnen auf die Existenz einer neuen Reihe von Schwefelsäuren schliefsen zu können.

Wenn Schwefelchlorid, erhalten aus dem Chlorür durch einen Ueberschufs von Chlor, mit einem grofsen Ueberschufs von schwefliger Säure zusammenkommt, so wird das Chlor theilweise demselben durch die schweflige Säure entzogen und man erhält nur die Producte, welche das Schwefelchlorür liefert. Wenn aber Schwefelchlorid im Verhältnifs zur schwefligen Säure im Ueberschufs vorhanden ist, so bildet sich eine neue Säure; doch läfst sich dabei das Entstehen von Säuren mit 5 Aeq. Sauerstoff auf 3 oder 4 Aeq. Schwefel nicht vermeiden. Man verfährt am besten folgendermafsen. Man sättigt destillirtes Wasser mit schwefliger Säure und setzt zu 1500 Gr. davon 150 Gr. Schwefelchlorid in zwei Portionen zu. Nach Beendigung der

*) Ann. de Chim et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 162.

Reaction scheidet man die Schwefelsäure und die Salzsäure durch kohlensaures Bleioxyd und dampft das Filtrat im leeren Raum bei 30—40° ein. Die concentrirte Säure wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei man durch Filtration das lösliche Barytsalz von dem unlöslichen scheidet. Ersteres kann aufser der Säure $S_4 O_5$ noch zwei andere Säuren enthalten; findet nämlich auf Zusatz von absolutem Alkohol *kein Absatz von Schwefel* statt, so erhält man ein Salz, das beim Glühen 52,3 pC. schwefelsauren Baryt hinterläfst und dessen Säure die früher von Plessy beschriebene $S_5 O_6$ ist. Häufig aber erhält man einen Schwefelabsatz, den man möglichst zu vermehren sucht (wie?), in welchem Falle man nicht immer das vorhergehende Salz erhält, sondern ein neues Salz, das nach wiederholtem Auflösen in Wasser und allmähliges Fällen durch Alkohol nach dem Glühen 50,48 pC. Rückstand hinterläfst. Nach dem Trocknen des Salzes über Schwefelsäure beträgt derselbe aber 52,53 pC.

Die Zusammensetzung letzteren Salzes wurde durch Behandlung desselben mit Chlor bestimmt. 1 Gr. davon gab darnach 2,622 Gr. $SO_3 BaO$ und 5,174 Grm. Chlorsilber. Hiernach enthält dasselbe in 100 Thln.:

Schwefel	36,24
Baryt	34,48
Wasser und Sauerstoff	29,28
	100,00

und seine Formel ist: $S_5 O_7, BaO, HO$.

Das nicht im leeren Raum getrocknete Salz ist:

$$S_5 O_7, BaO + 2 HO.$$

Die Salze dieser neuen Säure sind sämmtlich in Wasser löslich, zersetzen sich aber beim Kochen und beim Stehen an der Luft.

Die Säure erhält man aus dem Barytsalz durch Fällen mit Schwefelsäure; sie zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, augenblicklich beim Kochen; sie ist auch in concentrirtem Zustande farblos und besitzt einen eigenthümlichen Ge-

ruch und sehr sauren Geschmack. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie nicht zersetzt, Salpetersäure scheidet Schwefel ab.

P. glaubt, dafs diese Säure aus einer andern $S_6 O_7$ entstehe, welche er zwar für sich nicht darstellen konnte, die aber in dem früher dargestellten Barytsalz $S_5 O_6 BaO$ enthalten ist. Zersetzt man nämlich $S_5 O_6 BaO$, 2 HO, welches Salz 52,3 pC. Rückstand beim Glühen läfst, durch schwefelsaures Kali und versetzt dann das Filtrat mit absolutem Alkohol, so erhält man ein Kalisalz, das nie weniger als 57 pC. schwefelsaures Kali beim Glühen hinterläfst und nichts anderes als $S_4 O_5$, KO ist. Hieraus ergiebt es sich, dafs die früher von Plessy erhaltene Säure $S_5 O_6$ nur ein Gemenge oder eine Doppelverbindung ist. Den anderen Bestandtheil erhält man bei letzterer Annahme auf folgende Weise:

$$2 (S_5 O_6) - S_4 O_5 = S_6 O_7.$$

Durch Zusatz von absolutem Alkohol wird aber nur das Kalisalz von $S_4 O_5$ gefällt, das Salz von $S_6 O_7$ bleibt gelöst. Ein fernerer Beweis für die Existenz letzterer Säure ist der im Vorhergehenden erwähnte Absatz von Schwefel, ohne Entwickelung von schwefliger Säure:

$$S_6 O_7 - S = S_5 O_7.$$

Ebensowenig, wie das Kalisalz, läfst sich das Barytsalz ($S_5 O_6 BaO$, 2 HO) in seine beiden Bestandtheile ($S_6 O_7 + S_4 O_5$) 2 BaO zerlegen, da schon auf Zusatz von wenig Alkohol Schwefel niederfällt.

Hiernach nimmt Plessy die Existenz von zwei neuen Säuren $S_5 O_7$, welche analysirt wurde und von $S_6 O_7$ an, während $S_5 O_6$ wegfällt.

Vorstehende Angaben von Plessy werden indessen durch eine später publicirte Arbeit von Fordos und Gélis*) nicht bestätigt. Dieselben bestimmten den Sauerstoffgehalt des schwefelhaltigen Salzes nach einer ähnlichen Methode, wie Dulong bei

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXII. p. 66.

den Säuren des Phosphors denselben bestimmte. Sie werden titrirte Lösungen von unterchloriger Säure an und bestimmen das zur Ueberführung einer gewogenen Menge des schwefelhaltigen Salzes in schwefelsaures Salz nöthige Volum. Das Ende der Operation soll man leicht an dem charakteristischen Geruch der freien unterchlorigen Säure bemerken können; doch möchte es anzurathen seyn, wie bei den chlorometrischen Versuchen, Indiglösung anzuwenden. Sie überzeugten sich durch Versuche, dafs alle Säuren des Schwefels, mit Ausnahme der Unterschwefelsäure ($S_2 O_5$), durch unterchlorige Säure vollständig in Schwefelsäure übergeführt werden. Die Anzahl von absorbirten Chloräquivalenten drückt die Anzahl von Sauerstoffäquivalenten aus, welcher man zur Ueberführung der zu prüfenden Säure des Schwefels in Schwefelsäure, bedarf.

F. und G. verfahren bei der Operation auf folgende Weise: Sie nehmen 0,1 Grm. Substanz und lösen sie in 100 Grm. destillirten Wassers, das sie schwach ansäuern. Die Probeflüssigkeit wird durch Sättigen von verdünnter Kali- oder Natronlauge mit Chlorgas dargestellt und in der Art mit Wasser verdünnt, dafs 50 Thle. der Burette 1 Decigramm unterschwefligsaures Natron in schwefelsaures Salz verwandeln.

F. und G. wenden das unterchlorigsaure Natron auch zur Schwefelbestimmung dieser Salze an, indem sie zuerst dieselben vollständig in Schwefelsäure überführen und hierauf letztere mittelst Chlorbarium fällen.

Einwirkung der wässerigen schwefligen Säure auf Schwefelchlorid. 1500 Gr. wässerige schwefelige Säure und 150 Grm. Schwefelchlorid wurden vermischt, die Flüssigkeit zur Hälfte abgedampft, hierauf mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, wodurch Salzsäure und Schwefelsäure entfernt wurden, das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die barythaltige Lösung wurde nun mittelst Alkohol

gefällt und die Operation zur Entfernung des Chlorbariums mehrmals wiederholt.

In den auf diese Art erhaltenen Niederschlägen bestimmten sie die Menge des Baryts, sowie die zur Ueberführung in schwefelsaures Salz nöthige Chlormenge und gelangten dadurch zur Formel: $S_5 O_5$, BaO, wonach denn die Hauptmasse der bei obiger Reaction entstehenden Säure aus der von Wackenroder entdeckten Pentathionsäure besteht. F. und G. bemerken indessen, dafs das Barytsalz dieser Säure nach Wackenroder in Alkohol und Aether löslich ist, während das übrige durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt wird. Dagegen sind ihre Angaben in voller Uebereinstimmung mit denen Lenoirs *), der die Säure nach dem Verfahren Wackenroder's darstellte und ihre Zusammensetzung bestimmte. Auch F. und G. fanden, dafs das Barytsalz wechselnde Mengen von Alkohol enthält, der der Pentathionsäure gröfsere Beständigkeit verleihen soll. Das Barytsalz ist leichter löslich und verändert sich schneller, als das tetrathionsaure.

Neben dieser Penthathionsäure bilden sich bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelchlorid nur noch wechselnde Mengen von Tetrathionsäure ($S_5 O_5$), Trithionsäure ($S_3 O_5$) und Schwefelsäure.

Ueberläfst man eine wässerige Lösung von pentathionsaurem Baryt sich selbst, so trübt sie sich bald, indem sich Schwefel in Krystallen an den Wänden des Gefäfses absetzt. Zuweilen scheidet sich auch schwefelsaurer Baryt ab, und in diesem Falle riecht die Flüssigkeit immer nach schwefliger Säure. Während diese Niederschläge sich bilden, erfordert das gelöst bleibende Salz immer weniger Chlor zur Ueberführung in schwefelsaures Salz. Die in den ersten Tagen auf Zusatz von Alkohol entstandenen Krystalle erfordern 8—9 Aeq. Chlor, später nur 7, bei welchem

*) Diese Ann. Bd. LXII. S. 255.

Zeitpunkt es reiner tetrathionsaurer Baryt ist. Zugleich fängt nun die Flüssigkeit an, salpetersaures Quecksilberoxydul, das bis dahin immer gelb gefällt wurde, schwarz zu fällen, bis sie nur noch 4 Aeq. Chlor absorbirt und in trithionsauren Baryt (S_3 O_5) verwandelt ist. F. und G. schliefsen hieraus, dafs die Pentathionsäure das einzige Product bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Chlorschwefel ist und dafs die Schwefelsäure, Trithionsäure und Tetrathionsäure erst in Folge der Zersetzung dieser Säure entstehen. Sie glauben, dafs die von Plessy untersuchten Salze Gemenge von diesen Säuren enthielten.

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelchlorür erhielten F. und G. dieselben Producte.

Allotropie des Phosphors.

Napoli*) bemerkt, dafs der gelbe, halbdurchsichtige Phosphor diese Eigenschaft nicht etwa Unreinigkeiten verdankt, sondern dafs es nur ein eigenthümlicher Molecularzustand ist. Wenn der geschmolzene Phosphor in Glasröhren mit Wasser von 50—53 bedeckt wird, so wird er beim Abkühlen im Glase gelb.

Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff.

Gerhardt **) theilt über dieselbe folgende Beobachtungen mit. Leitet man trocknes Ammoniakgas über in einer Röhre vertheiltes Phosphorchlorid, so verwandelt sich letzteres unter

*) Compt. rend. Bd. XXIV. p. 369.

**) Ann. de Chim. et de Phys. Tom. XVIII. p. 188.

Erwärmung und Freiwerden von Salzsäure in eine pulverförmige weifse Masse. Es besteht diese Masse, wie G. annimmt, aus einem Gemenge von Salmiak mit einem andern Körper, den er Chlorophosphamid nennt. Letztere Substanz läfst sich aber nicht ohne Zersetzung von ersterer trennen, so dafs die Kenntnifs ihrer Zusammensetzung nur auf theoretischen Betrachtungen beruht, und hiernach nimmt G. dieselbe zu $PCl_3\ N_2\ H_4$ an. Folgende Gleichung giebt von seiner Bildung Rechenschaft:

$$PCl_3 + 2\ NH_3 = PCl_3\ N_2\ H_4 + 2\ HCl.$$

Es ist indessen sehr schwer das Phosphorchlorid vollständig durch Ammoniak zu zersetzen. Am besten zerkleinert man die Masse von Zeit zu Zeit in einem Mörser und setzt sie hierauf von Neuem der Einwirkung des Ammoniaks aus.

Man vertheilt nach beendigter Einwirkung die Masse in Wasser, das nach kurzer Zeit sauer reagirt, Salzsäure und eine grofse Menge von Salmiak enthält. Der unlösliche Rückstand wird so lange mit Wasser ausgewaschen, als dieses noch mit Silbersalzen einen Niederschlag von Chlorsilber giebt. Es erfordert diefs viel Zeit und kochendes Wasser und das Wasser enthält immer etwas Phosphorsäure. Getrocknet stellt der Rückstand ein weifses Pulver dar, das folgende Zusammensetzung hat:

	berechnet	gefunden		
P	40,5	40,5	40,2	„
H_3	3,8	3,8	3,9	4,0
N_2	35,4	34,8	35,2	„
O_2	20,3	„	„	„
	100,0.			

Diese Formel weicht von der, welche Wöhler und Liebig aufstellten durch 1 Aeq. Wasserstoff ab; der von denselben gefundene Phosphorgehalt (40,6 pC.) stimmt vollkommen mit dem nach obiger Formel berechneten überein. Dagegen weicht

der von denselben gefundene Wasserstoffgehalt (2,7 pC.) beträchtlich von dem obiger Formel ab. Gerhardt nennt diesen Körper *Phosphamid.* Befeuchtet man denselben und bringt ihn schnell in einer Glasröhre zum Glühen, so entwickelt er sehr viel Ammoniak und es bleibt ein farbloses durchsichtiges Glas, das aus Metaphosphorsäure von einem geringen Ammoniakgehalt besteht. Kalihydrat zerlegt diesen Körper in gewöhnliche Phosphorsäure und Ammoniak; von Säuren wird er nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure indessen löst ihn in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure auf. Die Gleichung:

$$PCl_3\ N_2\ H_4 + H_2\ O_2 = 3\ HCl + PH_3\ N_2\ O_2$$

erklärt die Bildung des Phosphamids.

Erhitzt man vollkommen trocknes Phosphamid in einer am Ende geschlossenen Glasröhre bis zu dunkler Rothglühhitze, so entweicht Ammoniak, ohne dafs das äufsere Ansehn der Substanz sich ändert, bis auf ein geringes Grauwerden. Den so erhaltenen Körper nennt G. Biphosphamid; seine Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden	
P	51,6	50,8	50,4
N	22,6	22,4	„
O_2	25,8	„	„
	100,0.		

Diese Substanz verhält sich gegen Kali und Wasser bei der Glühhitze vollkommen wie das Phosphamid. Sie ist pulverförmig, geschmacklos und unlöslich in Wasser. Die Gleichung: $PH_3\ N_2\ O_2 = PNO_2 + NH_3$ erklärt ihre Bildung.

Bei dem Erhitzen des Chlorophosphamids geht nur Salzsäure und Salmiak weg; der Rückstand ist *Phospham.* Da indessen das zur Darstellung dieser Substanzen verwandte Phosphorchlorid nur schwierig frei von Wasser angewandt werden kann, so enthält das dargestellte Product immer Phosphamid und Biphosphamid.

Den beim Glühen bleibenden Rückstand hielt man früher für Phosphorstickstoff. Nach der Analyse von Gerhardt ist seine Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden		
P	52,5	50,4		
H	1,6	0,67	0,88	0,88
N_2	45,9			
	100,0.			

Das durch Ueberleiten von Phosphorchlorid über erwärmten Salmiak, Auswaschen und Glühen des Rückstandes erhaltene Product gab bei der Analyse 50,4 pC. Phosphor und 0,34 pC. Wasserstoff. H. Rose fand in dem nach ersterer Methode dargestellten Körper 53,1 — 50,8 pC. Phosphor und zwischen 0,23 — 1,25 pC. Wasserstoff; Wöhler und Liebig in der nach der zweiten Methode erhaltenen Substanz 51,0 — 50,5 pC. Phosphor und geringe Mengen von Wasserstoff, die stets weniger als ein Aeq. Wasserstoff auf 1 Aeq. Phosphor betrugen; ihre Resultate stimmen demnach mit denen Gerhardt's überein, aber sie betrachten den Wasserstoffgehalt nicht als zur Verbindung gehörig, wie es Gerhardt thut. Gerhardt suchte nun, da die Analyse nicht die von ihm angenommene Zusammensetzung bestätigte, durch Zersetzung des Körpers seine Formel festzustellen. Befeuchtet man denselben schwach und glüht ihn rasch so entweicht Ammoniak und wenig Salmiak, das von einer Verunreinigung herrührt; der Rückstand ist Metaphosphorsäure : $PHN_2 + 6\ HO = PO_6\ H + 2\ NH_3$.

Der Verlust an Wasserstoff, den die Analysen ergaben, rührt nach Gerhardt von einer durch die Gegenwart von Wasser bedingten Zersetzung des Chlorphosphamids in Phosphamid das beim Glühen in Biphosphamid verwandelt wird.

Gerhardt schliefst demnach, dafs der sogenannte Phosphorstickstoff hauptsächlich aus Phospham besteht, vermengt mit

Biphosphamid und einem chlorhaltigen Körper, der sich durch Wasser in Phosphamid und Salmiak verwandelt. Die Entstehung des Phosphams wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$PCl_5 + 2\,NH_3 = PHN_2 + 5\,ClH.$$

Einwirkung einer hohen Temperatur auf Diamant.

Jacquelain *) hat den Diamant einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, die entweder durch eine Bunsen'sche Batterie oder durch ein comprimirtes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoffgas erzeugt wurde.

Bei Anwendung von 100 Elementen der Batterie schmilzt der Diamant und verwandelt sich in eine koakartige Masse. Sein specifisches Gewicht war früher 3,336, nach der Verkoakung 2,678. Mittelst des Knallgasgebläses konnte J. den Diamant nicht schmelzen, sondern er verflüchtigte sich allmählig.

Ueber einige Eigenschaften der Kieselsäure; von *Leonhard Doveri* **).

Die aus einer Lösung von kieselsaurem Kali durch Säuren gefällte Kieselsäure, löst sich zuweilen in einem Ueberschufs von Säure nicht auf und es haben darauf 1) *die Concentration der Kalilösung* und 2) *die Art und Weise des Zusatzes der Säuren* Einflufs.

Je verdünnter die Lösung des kieselsauren Kali's ist um so gröfser ist die Menge der gelöst bleibenden Kieselsäure im

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XX. p. 459.

**) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI. p. 40.

Verhältnifs zur gefällten, und hierbei ist die Gröfse des Säureüberschusses ohne Einflufs. Aus einer Lösung kieselsauren Kali's von 36—24° Beaumé wurden etwa $^9/_{10}$ der darin enthaltenen Kieselsäure beim tropfenweisen Zugiefsen von Salzsäure gefällt; $^1/_{10}$ bleibt gelöst; aus einer Lösung von 8° Beaumé wurden $^4/_{10}$, von 6° B. keine Kieselsäure gefällt.

Giefst man die Säure auf einmal und nicht tropfenweise zur Kieselsäurelösung, oder giefst man letztere in erstere, so entsteht selbst bei concentrirten Lösungen kein Niederschlag.

Wenn man einer verdünnten Lösung von kieselsaurem Kali (6° B.), die durch Säuren nicht gefällt wird, durch Zusatz von Chlorkalium eine Dichtigkeit von 36° B. giebt, so entsteht nun auf allmähligen Zusatz von Salzsäure ein merklicher Niederschlag von Kieselsäure.

Es scheint, dafs die gelöste Kieselsäure im Augenblick ihres Freiwerdens sich mit der Säure, die sie auflöst, verbindet; denn wenn man die Säure tropfenweise durch Kali neutralisirt, so fällt sämmtliche Kieselsäure; ein hinzugesetzter Ueberschufs von Kali löst sie wieder auf. Die hierbei gefällte Kieselerde ist gallertartig, unlöslich selbst in grofsem Ueberschufs von Salzsäure.

Kohlensäuregas, oder doppelt kohlensaures Alkali, fällt die Kieselsäure aus dem kieselsauren Kali in der Art, dafs die ganze Masse wie Stärkekleister oder coagulirtes Albumin aussieht. Die hierdurch gefällte Kieselsäure ist weifs, nicht durchscheinend, löst sich in Säuren nicht auf, wird aber durchsichtig. Auf Zusatz von Wasser verliert sie wieder die Durchsichtigkeit und schwimmt in der Flüssigkeit in Form kleiner Flocken herum. Sie läfst sich durch Filtration vollständig gewinnen.

Ueberhaupt fällen alle Säuren, Mineralsäuren oder Pflanzensäuren, die Kieselsäure.

Berzelius giebt an, dafs die aus Fluorsilicium durch Einwirkung des Wassers entstandene Kieselsäure in Säuren und in Wasser auflöslich sey. Doveri dagegen fand, dafs die hierbei

erhaltene Kieselsäure nach dem Auswaschen mit Wasser mit Salzsäure gekocht werden konnte, ohne sich aufzulösen, indem die Flüssigkeit zwar ganz klar wurde, aber nach dem Filtriren und Eindampfen keinen Rückstand hinterliefs, und sämmtliche Kieselsäure blieb auf dem Filter zurück. Dasselbe fand Doveri bei mehreren anderen Versuchen, aus denen hervorgeht, dafs die einmal gefällte Kieselerde beim Anrühren mit Säuren zwar durchsichtig wird, sich aber nicht löst.

Hydrat der Kieselsäure. Die bei Gegenwart von Wasser gefällte und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im leeren Raum getrocknete Kieselsäure hält stets die nämliche Menge Wasser zurück. Der beim Glühen erhaltene Gewichtsverlust betrug zwischen 16,9 und 17,6 pC. und entspricht der Formel: $SiO_3 + HO$, welche 16,6 pC. verlangt. Die bei 100° getrocknete Kieselsäure hat die Formel $HO + 2\,SiO_3$.

Zersetzung der kohlensauren Alkalien durch Kieselsäure. Sehr fein zertheilte Kieselsäure zersetzt die Lösung der kohlensauren oder doppelt kohlensauren Alkalien beim Kochen in der Art, dafs Kohlensäure entweicht und die Kieselsäure sich der Basis bemächtigt. Bei doppelt kohlensauren Alkalien mufs man das Sieden längere Zeit fortsetzen. Diefs findet nicht nur bei dem Hydrat statt, sondern auch bei der geglühten Kieselsäure.

Giefst man die Auflösung eines Metallsalzes (z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd) in eine Auflösung von kieselsaurem Alkali, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aus einem Gemenge von Kieselsäurehydrat und kieselsaurem Metalloxyd besteht. In verdünnter Säure löst sich das kieselsaure Metalloxyd ganz auf, die freie Kieselerde bleibt zurück. Beim Abdampfen der Lösung im leeren Raum bleiben unkrystallinische Rinden zurück, welche mit Wasser oder Alkohol behandelt, einen grofsen Theil der Kieselsäure zurücklassen.

Doveri*) fällte Kupferchlorid mit kieselsaurem Kali, filtrirte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser aus und löste ihn hierauf in Salzsäure. Aus der Lösung fällte er das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und erhielt so eine Lösung von Kieselsäure in Salzsäure, die beim Abdampfen im leeren Raum über Kalk, krystallisirtes Kieselsäurehydrat zurückliefs. Es waren vollkommen weifse, durchsichtige Nadeln von grofsem Glanze, gemengt mit amorphem Kieselsäurehydrat. Von anhängender Salzsäure wurden sie durch Waschen mit Wasser befreit. Selbst nach vollständiger Entwässerung behielten sie ihre Krystallform unverändert.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkiesel.

Isidor Pierre**) leitete Schwefelwasserstoff und dampfförmigen Chlorkiesel durch ein rothglühendes Porcellanrohr und liefs die hierbei entstehenden Producte durch eine in kaltes Wasser getauchte Uförmige Röhre gehen. Es condensirte sich darin eine rauchende Flüssigkeit von stechendem, stinkendem Geruch, die durch etwas Schwefel milchig getrübt war. Bei ruhigem Stehenlassen setzt sich derselbe ab, zugleich bilden sich an der Wand des Gefäfses reine Schwefelkrystalle, in kleinen schiefen Prismen mit rhombischer Basis.

Die Flüssigkeit wurde aus einer tubulirten Retorte in dem Oelbade destillirt, die ersten zwischen 60—80° übergehenden Portionen entfernt und die darauf folgende durchsichtige, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft rauchte, für sich aufgefangen.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXI. p. 40.

**) Compt. rend. T. XXIV. p. 814.

Spec. Gew. derselben 1,45 bei 15° C., Siedepunct über 100°. Mit Wasser zusammen gebracht entsteht eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff und ein geringer Absatz von Schwefel.

Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Chlor	Cl_2	886	65,47	65,79	65,81
Schwefel	S	200	14,83	15,05	„
Kiesel	Si	266,8	19,70	„	19,54
		1352,8.			

Die mit einer zu geringen Menge Substanz bestimmte Dampfdichte ist 4,78 bei 214° gefunden. Die berechnete nach der Formel: Cl_2 S Si = 3 Volumina ist 5,00.

P. nennt diese Substanz: Kiesel-Chloro-Sulphür.

Palladium.

N. W. Fischer *) hat einige Bemerkungen über dieses Metall mitgetheilt, welche dazu beitragen sollen, manche Angaben zu berichtigen, besonders in Beziehung des Verhaltens dieses Metalls zu den Säuren und Alkalien, welches ganz abweichend von dem der übrigen Metalle ist.

Verhalten zu Salpetersäure. Wie bekannt, wird Palladium ohne Gasentwickelung von Salpetersäure gelöst, indem sich salpetrige Säure bildet, welche nach und nach die Auflösung des übrigen Metalls hindert, weshalb man die Operation am besten in offenen Gefäfsen vornimmt. Durch Abdampfen über Aetzkalk erhält man das salpetersaure Salz, dessen Auflösung in wenig

*) Pogg. Ann. Bd. LXXI. S. 431.

Wasser nicht nur beim Verdünnen mit mehr Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt wird, wie Kane angiebt, sondern auch beim blofsen Stehen scheidet sich nach längerer Zeit fast sämmtliches Palladium als basisches Salz aus. Hat man die Lösung in der Wärme abgedampft, so löst sich der Rückstand nicht mehr vollständig in Wasser auf; selbst wenn diefs bei 25—30° geschah, bleibt ein Theil ungelöst. Das salpetersaure Palladiumoxydul besitzt daher grofse Neigung, basische Salze zu bilden; schnell geschieht diefs, wenn man der Lösung Kochsalz, Salpeter u. s. w., ja selbst Salpetersäure, zusetzt.

Verhalten zu Schwefelsäure. Das cohärente geschmiedete Metall wird davon nicht angegriffen; hingegen löst sich das schwammige oder pulverförmige beim Erhitzen mit brauner Farbe auf und bei fortgesetztem Erhitzen scheidet sich das Salz als braunes Pulver ab. Das neutrale schwefelsaure Salz läfst sich aber so nicht darstellen, weil die überschüssige Schwefelsäure erst in einer Temperatur entweicht, bei der das Salz zersetzt wird.

Verhalten zu Salzsäure. Unter Zutritt der atmosphärischen Luft löst diese Säure das schwammige oder pulverförmige Metall in der Wärme langsam auf. Schnell geschieht diefs auch beim geschmiedeten, wenn man noch Chlorgas hinzuleitet. Setzt man Salpetersäure zu, so erhält man neben Chlorür salpetersaures Salz. Das Chlorür erhält man durch Abdampfen über Aetzkalk in prismatischen Krystallen von rothbrauner Farbe, welche bei Abwesenheit aller Salpetersäure vollkommen trocken bleiben. Die wässerige Lösung setzt beim Stehen basisches Salz ab.

Die übrigen Säuren lösen das Metall nicht auf.

Verhalten zu Alkalien. Kali oder Natron fällen aus der neutralen oder salpetersauren Lösung ein braunes basisches Salz, das im Ueberschufs von Alkali nicht löslich ist. Beim Kochen damit wird ihm alle Säure entzogen, so dafs Oxydulhydrat zurückbleibt. Die Auflösung des Metalls in überschüssiger Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur wird anfangs nicht von

Kali gefällt; nach längerer Zeit aber erscheint derselbe Niederschlag.

Kohlensaure Alkalien hingegen bewirken in keiner von diesen Auflösungen einen Niederschlag. Beim Kochen schlägt sich beinahe sämmtliches Palladium als basisch-kohlensaures Palladiumoxydul von brauner Farbe nieder. Ein gleiches Verhalten gegen die kaustischen und kohlensauren Alkalien zeigt das schwefelsaure Palladiumoxydul. Auch das Chlorür verhält sich gegen kohlensaure Alkalien auf gleiche Weise; kaustische Alkalien hingegen bewirken einen Niederschlag, der im Ueberschusse von Alkali beim Erwärmen sich mit lichtbrauner Farbe löst.

Ammoniak verhält sich ganz verschieden hiervon, und gleich, ob kaustisch oder kohlensauer. Das salpetersaure Salz wird zwar auch braun gefällt und ist im Ueberschusse unlöslich, aber es bleibt viel gelöst und zwar, hier allein, farblos. Das schwefelsaure Salz wird nur wenn es neutral ist, von Ammoniak gefällt und der Niederschlag löst sich leicht im Ueberschusse auf. Das Chlorür wird von überschüssigem Ammoniak zuerst braun gefällt, bei mehr Ammoniak vermindert sich der Niederschlag und wird pfirsichblüthroth, noch mehr Ammoniak löst den Niederschlag auf, namentlich leicht beim Erwärmen.

Doppelsalze. Es ist bekannt, dafs Ammoniak mit allen Palladiumsalzen Doppelsalze bildet, wovon das eine gelb aus 1 Atom Salz und 1 Atom Ammoniak, das andere weifs, aus 1 Atom Salz und 2 Atomen Ammoniak besteht. Sie wurden von Fehling und Kane untersucht. Fischer fand aufserdem ein prismatisches, gelbes Doppelsalz von salpetrigsaurem Palladiumoxydul und salpetrigsaurem Kali, sowie ein analoges faseriges Natronsalz, indem er zu der Auflösung des reinen Chlorürs salpetrigsaures Kali oder Natron so lange hinzusetzte, bis die braune Farbe in eine gelbe übergegangen war und die Flüssigkeit verdampfte.

Er kann dagegen die Angaben Kane's in Betreff der Niederschläge aus den Palladiumsalzen nicht bestätigen. Namentlich

konnte er nicht aus dem Chlorür mittelst phosphorsauren oder weinsauren Salzen die Palladiumsalze dieser Säuren als gelbes Pulver fällen. Letzteres Salz brachte gar keine Aenderung hervor. Phosphorsaures Natron bewirkt nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag von basischem Chlorür. Nur das oxalsaure Kali fällt bräunlich-gelbe haarförmige Fasern, die indessen ein Doppelsalz von oxalsaurem Palladiumoxydul und oxalsaurem Kali sind.

Als characteristisches Reagens für die Auflösungen dieses Metalls führt Fischer das Zinnchlorür an, das einen braunen Niederschlag bildet, der sich auf Zusatz von Salzsäure mit grüner Farbe auflöst. Selbst bei $\frac{1}{100000}$ Metall in der Lösung ist diese Farbe noch sehr gut wahrzunehmen.

Osman - Osmiumsäure.

J. Fritzsche und H. Struve *) haben eine neue Säure entdeckt, indem sie zu einer Auflösung von Osmiumsäure in Kalilauge Ammoniak setzten. Die tief orangengelbe Farbe der Flüssigkeit geht hierbei schnell in eine hellgelbe über und das neugebildete Salz scheidet sich entweder sogleich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus, oder man gewinnt es durch Abdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme. Die gleichzeitige Gegenwart von Kali ist zur Bildung der Säure nicht nothwendig, erleichtert aber die Gewinnung, indem das Kalisalz schwer löslich ist und das sehr lösliche Ammoniak sich leicht beim Abdampfen zersetzen würde.

Die Zersetzung, in Folge welcher die neue Säure entsteht, besteht darin, dafs 1 Aeq. Osmiumsäure seinen sämmtlichen

*) Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg und Journal für pract. Chem. Bd. XLI. S. 97.

Sauerstoff und 1 Aeq. Ammoniak sämmtlichen Wasserstoff verliert und die übrigbleibenden einzelnen Stickstoff- und Osmiumäquivalente sich mit einem Aeq. Osmiumsäure zu der neuen gepaarten Säure verbinden. Da nun aber die Osmiumsäure 4 Aeq. Sauerstoff, das Ammoniak aber nur 3 Aeq. Wasserstoff enthält, so muſs 1 Aeq. Sauerstoff frei werden, der indessen nach den Beobachtungen der Verfasser nicht gasförmig entweicht und über den dieselben keine Rechenschaft geben können. Die Verfasser betrachten die Osman-Osmiumsäure als eine mit Osmiumstickstoff gepaarte Osmiumsäure und legen ihr deshalb obigen Namen bei.

Die Säure kann frei nur in ihrer wässerigen Lösung existiren; beim Concentriren bräunt sie sich und zersetzt sich unter Gasentwickelung und Ausscheidung eines schwarzen Körpers.

Die Säure treibt aus den kohlensauren Salzen Kohlensäure aus und zersetzt selbst Chlorkalium theilweise. Durch Säuren wird die Osman-Osmiumsäure in der Kälte nicht zersetzt, in der Wärme aber unter Freiwerden von Osmiumsäure.

Die Salze dieser Säure lassen sich entweder direct durch Einwirkung von Osmiumsäure auf in Ammoniak gelöste Oxyde (Kali, Zink-Silberoxyd) oder durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen, oder auch durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlormetallen darstellen.

Sie zersetzen sich beim Erwärmen unter Explosion; einige auch durch Schlag und es tritt hierbei Osmiumsäure und metallisches Osmium auf.

Osman-osmiumsaures Kali. Die Darstellung dieses Salzes ist schon im Vorhergehenden beschrieben worden. Man krystallisirt es nochmals aus kochendem Wasser um. Man erhält es in Form von Quadratoctaedern, combinirt mit den Flächen des folgenden spitzeren. In Alkohol ist es viel schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Es enthält weder Krystallwasser,

noch überhaupt Wasserstoff, läfst sich bis auf 180° ohne Zersetzung erhitzen.

2,164 Grm. gaben, mit Kupferoxyd geglüht, eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs von 0,014 Grm., wovon leicht ein Theil Osmiumsäure sein könnte, indem diese Säure in der durch das Rohr gezogenen Luft in reichlicher Menge enthalten war. Als Wasser berechnet giebt es 0,072 pC. Wasserstoff (das 5fache hiervon entspräche 1 Aeq. Wasserstoff in dem Kalisalz).

2,0125 Grm. gaben 0,006 Grm. Wasser oder 0,033 pC. Wasserstoff.

Es ergiebt sich hieraus, dafs das Kalisalz keinen Wasserstoff in der Verbindung enthält. Der Kaligehalt des Salzes wurde durch zweimaliges Kochen mit Salpetersäure und Verdampfen zum Trocknen und hierauf auf die gewöhnliche Weise als Platinchlorid-Kalium bestimmt. In einem andern Falle wurde das Osmium zuerst durch Schwefelammonium gefällt und das mit Salzsäure versetzte Filtrat eingedampft und geglüht.

Der Osmiumgehalt wurde durch Reduction mittelst Wasserstoff und hierauf folgende Oxydation und Verflüchtigung des Osmiums als Osmiumsäure durch den hierbei stattfindenden Verlust bestimmt. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen mit einem Gemenge von doppeltkohlensaurem Natron als Gas bestimmt.

Die Zusammensetzung des Kalisalzes ist hiernach :

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Kali	588,86	16,14	16,13
2 „	Osmium	2485,25	68,10	67,90
1 „	Stickstoff	175,06	4,80	4,82
4 „	Sauerstoff	400,00	10,96	
		3649,17	100,00.	

Osman-osmiumsaures Natron ist leichter löslich als das Kalisalz und wird daher besser durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Chlornatrium dargestellt. Beim Abdampfen erhält

man es zuerst syrupartig, bald aber bilden sich prismatische Krystalle.

Auf dieselbe Weise stellt man das *Ammoniaksalz* dar; dasselbe verpufft bei 125°.

Das *Barytsalz* wurde ebenfalls auf gleiche Art dargestellt. Es krystallisirt leicht in gelben glänzenden Nadeln, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, verpufft bei 150°.

Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
BaO	955,29	23,79	23,88
Os_2	2485,25	61,89	61,07
N	175,06	4,36	4,27
O_4	400,00	9,96	
	4015,60	100,00.	

Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Mit Zinkoxyd bildet die Säure ein leichtlösliches Salz, das die Verf. nicht in fester Form dargestellt haben. Versetzt man eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak mit einem Zinksalz, so scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, das oben genannte Doppelverbindung darstellt. Auch aus dem Kalisalz durch Zusatz von Ammoniak und hierauf eines Zinksalzes erhält man dasselbe Salz. Es läfst sich ohne Verlust von Ammoniak an der Luft trocknen, ist in Ammoniak fast unlöslich; durch Wasser wird es schon in der Kälte, vollständig beim Kochen zersetzt; alles Zinkoxyd scheidet sich aus, gelöst bleibt osman-osmiumsaures Ammoniak. Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Zinkoxyd	506,59	12,69	12,28
1 „	Osman-osmiumsäure	3060,31	76,66	„
2 „	Ammoniak . . .	425,00	10,65	10,35
		3991,90	100,00.	

Osman-osmiumsaures Bleioxyd. Salpetersaures Bleioxyd wird durch das Kalisalz nicht gefällt; bei längerem Stehen bilden sich Krystalle, die sich leicht zersetzen.

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist unlöslich in Wasser, amorph; es explodirt beim Erhitzen nicht.

Das *Oxydsalz* zersetzt sich äufserst leicht.

Das *Silbersalz* ist ein citrongelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Salpetersäure äufserst schwer löslich, in Ammoniak leicht löslich ist. Bei 80° detonirt es heftig; ebenso durch Schlag oder Ueberleiten von Schwefelwasserstoff.

Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden
1 Aeq.	Silberoxyd	32,15	32,09
2 „	Osmium	55,10	55,01
1 „	Stickstoff	3,88	
4 „	Sauerstoff	8,87	
		100,00.	

Auflösung der Platinerze.

Hess *) bemerkt, dafs sich die Platinerze mit weit geringerem Aufwand von Säuren auflösen lassen, wenn man sie mit dem 2—3fachen ihres Gewichts Zink zusammenschmilzt. Man erhält eine ganz homogene, sehr spröde Masse, die man pulvert und siebt. Man behandelt nun die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure, die man in kleinen Portionen zufügt und nach der Neutralisation erneuert. Zuletzt wendet man SO_3 6 aq. an und erwärmt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen. Hierdurch wird das Zink und der gröfste Theil des Eisens entfernt. Der nun fein zertheilte Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt, wodurch Eisen, Kupfer, Blei und zuweilen Palladium entzogen werden.

*) Bull. de l'Acad. de Pétersbourg.

Der von diesen Metallen nun befreite Rückstand wird, wie gewöhnlich, mit Königswasser behandelt, worin er sich seiner feinen Zertheilung wegen leicht löst. Enthält die Säure viel Salzsäure, so löst sich viel Osmium-Iridium auf; man mufs daher diesen Ueberschufs vermeiden.

Bildung eines blauen Oxydationsproductes des Platins auf galvanischem Wege.

Hittorf *) theilt darüber folgende Beobachtungen mit:

Setzt man die salpetersauren, chlorsauren Salze oder die Hydrate der Alkalien im geschmolzenen Zustande der Einwirkung des elektrischen Stroms (2 Grove'schen Elemente) aus, so wird der negative Pol, aus welchem Metall er auch bestehen mag, heftig angegriffen. Schmilzt man Salpeter und wendet als Elektroden dünne Streifen von Platin an, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoff und salpetrige Säure, am negativen Pol fliefst eine tiefblaue Flüssigkeit ab, die sogleich in gelbes und grünes Oxyd übergeht. Die Temperatur des geschmolzenen Salpeters hält man am besten möglichst niedrig.

Besteht der negative Pol aus Gold, so entsteht an dem Streifen eine grüne Flüssigkeit, die, sobald sie davon abfliefst, reducirt wird und braunes Gold ausscheidet. Wendet man niedere Temperatur oder salpetersaures Natron an, so entsteht nicht das grüne Oxyd, sondern das schwarzviolette. Silber bildet als Kathode das schwarze Oxyd.

---

*) Pogg. Ann. Bd. LXXII. S. 481.

Unterscheidung der Feuer-Vergoldung von der galvanischen.

Barral *) giebt an, dafs sich diese beiden Vergoldungen leicht auf folgende Weise unterscheiden lassen. Man löst die vergoldeten Gegenstände in der Kälte oder bei gelinder Wärme in verdünnter Salpetersäure auf, wobei Blättchen von Gold zurückbleiben. Bei den im Feuer vergoldeten Gegenständen sind diese Blättchen aufsen rein goldgelb, im Inneren aber, an der Seite also, an der sie mit dem Kupfer oder Silber zusammenhingen, besitzen sie eine mehr oder minder stark rothbraune Farbe. Die durch blofses Eintauchen in eine alkalische Goldlösung, oder auf galvanischem Wege vergoldeten Gegenstände, lassen dagegen Blättchen zurück, die auf beiden Seiten goldgelb sind. Der Grund hiervon ist folgender: Das auf das Kupfer oder Silber gebrachte Goldamalgam löst auf der innern Seite Silber oder Kupfer auf, so dafs beim Glühen nach dem Verflüchtigen des Quecksilbers aufsen reines Gold, dann aber eine Legirung von Gold und Kupfer oder Silber und zuletzt blofs reines Kupfer oder Silber sich befindet. Beim Auflösen in Salpetersäure hinterläfst die Legirung fein zertheiltes Gold, das die innere Fläche des Goldblättchens bedeckt und sie rothbraun färbt.

Titan.

Ebelmen **) hat einige Verbindungen des Titans untersucht. Durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf Doppelt-Chlortitan bei erhöhter Temperatur erhielt er eine neue Chlor-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 354.

**) Ann. de Chim. et de Phys. T. XX. p. 385.

verbindung, welche er Titansesquichlorür nennt. Man erhält sie in Gestalt von dunkelvioletten, glänzenden Schuppen. Beim Erhitzen im Platintiegel bei Luftzutritt verflüchtigt sich Doppelt-Chlortitan unter Zurücklassung von Titansäure. Dieselbe Zersetzung findet nur viel langsamer bei gewöhnlicher Temperatur statt. Es ist weit weniger flüchtig als Doppelt-Chlortitan, wird an der Luft feucht und flüssig. Die Lösung ist violettroth, entfärbt sich an der Luft, indem sie Titansäure absetzt. Beim Abdampfen dieser Lösung entwickelt sich Salzsäure, es bleibt ein blaues Oxychlorür zurück. Ebelmen fand bei der Analyse 32,3 — 31,7 — 31,6 pC. Titan, 67,9 — 67,2 pC. Chlor, wonach die Formel $Ti_2 Cl_3$, welche 31,3 Titan verlangt.

Bei dem Auflösen in Wasser zersetzt es sich wahrscheinlich in salzsaures Titansesquioxyd; die Lösung zeigt folgende Reactionen: Alkalien geben einen dunkelbraunen Niederschlag, dessen Farbe sich schnell in schwarz, blau und zuletzt weifs ändert; es entwickelt sich dabei Wasserstoffgas. Kohlensaure Alkalien verhalten sich beinahe ebenso. Schwefelwasserstoff hat keine Einwirkung, Schwefelammonium wie die Alkalien. Schweflige Säure wird beim Kochen unter Absatz von Schwefel reducirt.

Aus Silber-, Gold- und Quecksilbersalzen wird das Metall gefällt; Eisenoxydsalze werden in Oxydulsalze verwandelt.

Aufser Titansesquichlorid entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf Doppelt-Chlortitan gewöhnlich etwas metallisches Titan und aufserdem goldgelbe Blättchen, die einfach Chlortitan zu sein scheinen.

Erhitzt man wasserfreie Titansäure in trocknem Wasserstoffgas sehr stark, so wird sie schwarz und verliert beträchtlich an Gewicht und aus dem Gewichtsverlust schliefst Ebelmen, dafs sich hierbei Titansesquioxyd bildet. Salpetersäure und Salzsäure greifen den Rückstand nicht an, in Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe.

Schwefelsaures Titansesquioxyd erhält man durch Auflösen

von Titansesquichlorür in Schwefelsäure und Verdunsten im leeren Raum über Kalk in schlecht krystallisirten Massen. Es ist violett, die Lösung entfärbt sich beim Kochen, indem sich Titansäure absetzt. Die Analyse ergab stets mehr Schwefelsäure als der Formel $Ti_2 O_3 3 SO_3$ entspricht.

E. stellte ferner einige Versuche mit dem Schwefeltitan an, das Rose durch Reduction der Titansäure mit Schwefelkohlenstoff erhielt. Die Zusammensetzung des hierbei erhaltenen Products war nicht constant, sie näherte sich indessen mehr $Ti_2 S_3$, als der bis jetzt angenommenen $Ti S_2$. Es war bald schwarz, bald dunkelgrün.

E. stellte Doppelt-Schwefeltitan dar, indem er gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Doppelt-Chlortitan durch eine glühende Röhre leitete, welche sich mit einer Schichte von krystallinischen Blättchen bedeckte. Sie besitzen einen lebhaften Metallglanz und eine gelbe Farbe, ähnlich dem Mussivgold. An feuchter Luft entwickeln sie einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Sie lösen sich weder in Salzsäure, noch in verdünnter Schwefelsäure auf. Königswasser löst sie ohne bemerklichen Rückstand. Bei der Analyse fand E. 44,12 — 44,05 Titan und 56,40 Schwefel, wonach die Formel $Ti S_2$ ist.

E. wandte dieselbe Methode auf Zinnchlorid an und erhielt Mussivgold von grofser Schönheit. Man mufs hierbei die Temperatur der Röhre unter der Rothglühhitze erhalten.

Löslichkeit des Chlorsilbers.

Pierre *) bemerkt, dafs concentrirte Salzsäure $\frac{1}{2}$ pC. Chlorsilber auflösen kann; die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnte Salzsäure löst $\frac{1}{6}$ pC. Chlorsilber auf.

*) Journ. de Pharm. XII. 237.

Vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von doppeltchromsaurem Kali, chromsaurem Bleioxyd und Kalk.

Dasselbe wurde zuerst 1845 in der Fabrik von Guérin mit 10 Kilogramm ausgeführt. Allain hat 1846 in der Revue scientifique ein ähnliches Verfahren beschrieben. Jacquelain*) theilt darüber folgendes mit: Man mischt in Fässern, die um eine Achse drehbar sind, Kreide und Chromeisenstein, die vorher möglichst fein zertheilt und gesiebt wurden. Das Gemenge glüht man 9—10 Stunden bei Rothglühhitze in einem Reverberierofen. Im Falle die Flamme gehörig oxydirend war, ist nach dieser Zeit das Chromoxyd in chromsauren Kalk übergegangen. Die Masse mufs gelblich grün seyn und sich in Salzsäure, mit Ausnahme von wenig Sand, vollständig lösen. In diesem Falle mahlt man die Masse, vertheilt sie in warmem Wasser und setzt Schwefelsäure zu bis Lackmuspapier schwach geröthet wird. Man fällt nun das Eisenoxyd vollständig durch gepulverte Kreide, läfst absetzen und gieſst die klare Flüssigkeit, welche nur doppeltchromsauren Kalk und wenig Gyps enthält, ab. Sie läfst sich nun unmittelbar zur Darstellung von doppeltchromsaurem Kali, Bleioxyd oder Zinkoxyd benutzen. Man versetzt sie entweder mit kohlensaurem Kali, oder mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, oder mit Zinkchlorür.

*) Compt. rend. XXIV. p. 504.

Ausgegeben den 26. Februar 1848.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIV. Bandes drittes Heft.

Ueber das Verhalten des metallischen Zinks gegen Quecksilberauflösungen;

von *H. Rose.*

(Berliner Monatberichte).

Das Zink fällt vollständig das Quecksilber aus den Auflösungen des salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxyds, nachdem in diesen durch Salpetersäure und Schwefelsäure die Fällung der basischen Salze verhindert worden ist. Das Quecksilber scheidet sich als graue Kügelchen aus, ohne sich mit dem Zinke zu verbinden.

Gegen eine Quecksilberchloridauflösung verhält sich zwar Zink eben so; hat man aber zu derselben Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird die in die Auflösung gelegte Zinkstange blank und glänzend. Es findet dabei keine Gasentwickelung statt, nur einige Gasblasen adhäriren beständig an der blanken Oberfläche des amalgamirten Metalls. Das Quecksilber wird nur unvollständig aus der Auflösung gefällt, aber nicht als ein Niederschlag von grauen Kügelchen, sondern es verbindet sich mit dem Zinke; und selbst nach mehreren Tagen kann in der Auflösung durch Reagentien die Gegenwart des Quecksilbers nachgewiesen werden. — Der Erfolg erscheint noch sonderbarer, wenn man eine Zinkstange in Chlorwasserstoffsäure legt und eine Quecksilberchlorid-

auflösung hinzugiefst, wenn die Gasentwickelung sehr stark im Gange ist. Dieselbe hört dadurch plötzlich auf, das Zink wird blank und glänzend und das Quecksilber ist nach mehreren Tagen nur unvollständig aus der Auflösung ausgeschieden.

Es ist nothwendig, dafs, wenn das amalgamirte Zink sein merkwürdiges Verhalten gegen Quecksilberchloridauflösung behalten soll, freie Säure zugegen seyn mufs. Es ist hierbei gleichgültig, ob diese freie Säure Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure sey, welche letztere beide bekanntlich das Quecksilberchlorid nicht zersetzen können. Hat man Zink mit diesen Säuren übergossen, so hört die stürmische Entwickelung von Wasserstoffgas und Stickstoffoxydgas sogleich auf, wenn Quecksilberchloridauflösung hinzugefügt wird.

Das Eisen fällt das Quecksilber aus den Auflösungen seiner Oxydsalze so vollständig wie das Zink, und auch aus einer Quecksilberchloridauflösung wird das Metall vollständig durch Eisen ausgeschieden, und ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure hemmt weder die Gasentwickelung, noch die Ausscheidung des Quecksilbers. Da das Eisen sich nicht amalgamirt, so erfolgt die Ausscheidung des Quecksilbers als ein Niederschlag von Kügelchen.

Während das Zink aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung das Quecksilber vollständig ausscheidet, ist es nicht im Stande, das Quecksilberchlorür, selbst im frisch gefällten Zustande, bei Gegenwart von Wasser zu zerlegen. Die Unlöslichkeit des Salzes kann in sofern wohl nicht die Ursache dieser Erscheinung seyn, da bekanntlich das Chlorsilber sehr leicht durch Zink bei Gegenwart von Wasser zersetzt wird. — Auch das unlösliche schwefelsaure Quecksilberoxydul wird bei Berührung mit Wasser durch Zink nicht reducirt; nach mehreren Tagen amalgamirt sich indessen das Zink ein wenig, besonders bei Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure.

Chromchlorür.

Jacquelain bemerkt, dafs er bei der Analyse des nicht gewaschenen violetten Chromchlorürs Zahlen erhalten habe, die mit der Formel desselben nach Berzelius und Peligot übereinstimmen. Er schmolz dasselbe mit kohlensaurem Natron und hält diese Methode der Analyse für sehr anwendbar. Nachdem es nach verschiedenen Methoden gereinigt worden war, besafs es noch dieselben äufseren Eigenschaften, aber eine von der früheren verschiedene Zusammensetzung.

J. glaubt daher, dafs das Atomgewicht des Chroms weder 351,8 nach Berzelius, noch 328 nach Peligot sey, sondern 313 und dafs das nicht gewaschene violette Chlorür eine Verbindung von Chlorür und Chlorid sey. Bei der Einwirkung von warmem Wasser lösten 10000 Thl. bei 90° 5—6 Thl. Chlorür auf, bei 100° 10 Thl. und bei 130° 146 Thl. Chlorür.

In der Kälte wird dasselbe von Schwefelsäure nur langsam zersetzt, schneller in der Wärme, wobei sich Salzsäure entwickelt und die Flüssigkeit sich grün färbt. Schweflige Säure löst es in verschlossenen Gefäfsen mit grüner Färbung vollständig auf.

Ueberchromsäure.

Barreswil *) beobachtete beim Zusammenbringen der concentrirten Lösungen von Chromsäure und von Wasserstoffüberoxyd ein lebhaftes Aufbrausen, herrührend von einer Entwickelung reinen Sauerstoffgases. Als er dagegen verdünnte Lösungen anwandte, entstand eine prächtig blaue Farbe, die je

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 364.

nach der Concentration mehr oder weniger schnell verschwand. Da bei einem Ueberschusse von oxydirtem Wasser und Salzsäure der Rückstand nach der Entwickelung des Sauerstoffs keine Chromsäure, sondern nur Chromoxyd enthielt, so machte B. die Analyse auf die Art, dafs er die Menge Sauerstoff mafs, welche eine gewogene Portion saures, chromsaures Kali mit einem Ueberschufs von oxydirtem Wasser entwickelte. Auf 0,5 Grm. KO, 2 CrO_3 erhielt er 150—157 CC. Sauerstoffgas und hieraus berechnet sich die Formel der neuen Säure zu $Cr_2 O_7$. Ihre Entstehung ist nämlich $= KO, 2 Cr O_3 + HCl + O = KCl + HO + Cr_2 O_7$, ihre Zersetzung aber $Cr_2 O_7 + 3 HCl = Cr_2 Cl_3 + H_3 O_3 + O_4$. Schüttelt man die blaue Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser die Verbindung auf, indem er sich tief indigblau färbt, aber beim Abdampfen verschwindet die Farbe. Noch schneller findet die Entfärbung auf Zusatz eines Alkali's oder von Bleioxyd statt. Die ätherische Lösung der Ueberchromsäure giebt mit Chinin- und Strychninlösungen einen schmutzigvioletten Niederschlag, der nach einigen Stunden erst sich entfärbt.

Von den übrigen Metallen gab nur Vanadin, angewandt als vanadinsaures Ammoniak mit oxydirtem Wasser eine, wie es schien, ähnliche höhere Oxydationsstufe von blutrother Farbe.

Chromsaures Kali und arsenige Säure.

Schweitzer *) theilt hierüber folgendes mit: Bringt man zu einer Lösung von einfach-chromsaurem Kali eine Lösung von arseniger Säure, so färbt sich die Flüssigkeit schön grün und

*) Journ. für pract. Chem. XXXIX. S. 267.

gesteht nach einigen Minuten zu einer zitternden Gallerte, deren empirische Formel nach dem Trocknen bei 100° 3 AsO_5 + 4 KO + 3 $Cr_2 O_3$ + 10 aq. ist. Bringt man die Flüssigkeiten in umgekehrter Ordnung zusammen, so färben sie sich grün, ohne einen Niederschlag zu geben.

Chromsaures Kali und Stickoxyd.

Stickoxyd wird nach Schweitzer *) von einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali in ziemlich bedeutender Menge absorbirt; die Flüssigkeit färbt sich dunkel und nach einiger Zeit entsteht ein brauner Niederschlag. Derselbe zeigte nach dem Trocknen alle Eigenschaften des braunen Chromoxyds, das nach Maus chromsaures Chromoxyd Cr O_3, $Cr_2 O_3$, nach Krüger Chromsuperoxyd Cr O_2 ist.

Chromsaure Kali-Talkerde und Kalkerde.

Chromsaure Kali-Talkerde wurde schon von Anthon **) beschrieben, E. Schweitzer ***) theilt über dieselbe Folgendes mit: Man versetzt eine nicht zu concentrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit Magnesia alba, erwärmt und dampft zur Krystallisation ab. Schön gelbe Krystalle, Combinationen des 2 und 1gliedrigen Systems, gröfstentheils die am Gyps vorkommenden. Formel:

$$2\ Cr\ O_3, KO, MgO + 2\ aq.$$

*) Journ. für pract. Chem. XXXIX. S. 269.

**) Buchner's Repertor. XXXIV. S. 248.

***) Journ. für pract. Chemie. XXXIX. S. 257.

Beim Erhitzen färbt es sich orangefarben, schmilzt bei anfangender Glühhitze, entwickelt Sauerstoff und hinterläfst ein Gemenge von Talkerde und Chromoxyd-Talkerde. Letztere ist schön braun, unlöslich in Alkalien und Säuren; Formel:

$$MgO + Cr_2 O_3.$$

Chromsaure Kali-Kalkerde. Auf dem vorhergehenden Salze analoge Weise dargestellt, zersetzt es sich beim Abdampfen der Flüssigkeit. Am besten sättigt man doppeltchromsaures Kali mit Kalkhydrat, leitet Kohlensäure ein und concentrirt bei 30 bis 40°. Erscheint in seideglänzenden, spiefsigen Krystallen von citrongelber Farbe. Formel:

$$2\ Cr\ O_3,\ KO,\ CaO + 2\ aq.$$

Schmilzt beim Glühen ohne Zersetzung.

Zinnoxydulsalze.

Bouquet *) hat mehrere Zinnoxydulsalze untersucht, namentlich das schwefelsaure, weinsaure, oxalsaure, sowie einige Doppelsalze des letzteren.

Schwefelsaures Zinnoxydul (SnO, SO_3) erhält man leicht durch Auflösen von gefälltem noch feuchtem Zinnoxydul in erwärmter verdünnter Schwefelsäure. Aus der gesättigten Lösung setzen sich blättrige, perlmutterglänzende Blättchen ab, die sehr löslich in kaltem Wasser sind. Die Lösung bleibt einige Augenblicke klar, setzt aber bald ein weifses basisches Salz ab. Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bildet es Doppelsalze, die sich weit schwieriger in der wässerigen Lösung zersetzen.

Weinsaures Zinnoxydul stellt man dar, wenn man in kochende Lösung von Weinsäure eine concentrirte Auflösung von

*) Journ. de Pharm. XI. 360.

Zinnoxydul in Essigsäure giefst, bis die Flüssigkeit anfängt Krystalle abzusetzen. Die Krystalle sind Prismen mit rectangulärer Basis; löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, wobei sie nicht zersetzt werden. In freier Weinsäure lösen sie sich noch leichter, durch Ammoniak entsteht keine Fällung. Ihre Formel ist:

$$C_8\ H_4\ O_{10},\ 2\ SnO.$$

Behandelt man Zinnoxydul mit saurem weinsaurem Kali oder Ammoniak, so entstehen krystallisirbare Doppelsalze.

Oxalsaures Zinnoxydul erhält man auf ähnliche Weise wie das weinsaure Salz. Es ist beinahe unlöslich und setzt sich aus der kochenden Flüssigkeit in glänzenden Nadeln ab. Kochendes Wasser zersetzt es theilweise, unter Zurücklassung eines basischen Salzes. Seine Formel ist:

$$C_2\ O_3,\ SnO.$$

Es löst sich in neutralem oxalsaurem Kali, Natron oder Ammoniak auf, womit es Doppelsalze bildet.

Oxalsaures Zinnoxydul-Kali erhält man durch Behandeln von saurem oxalsaurem Kali mit einem grofsen Ueberschufs von Zinnoxydul in farblosen, grofsen Krystallen. In kaltem Wasser löst es sich leicht, die Lösung wird nach einiger Zeit milchig. Beim Kochen findet die Zersetzung schnell statt, wobei sich bald ein weifser gallertartiger, bald ein schwarzer Niederschlag abscheidet. Die Formel der Krystalle ist:

$$C_2\ O_3,\ SnO + C_2\ O_3,\ KO + HO.$$

Oxalsaures Zinnoxydul-Ammoniak ist isomorph dem vorhergehenden Salze.

Oxalsaures Zinnoxydul-Natron ist wasserfrei und krystallisirt.

Zersetzung der Kali- und Natronsalze durch Eisen bei Gegenwart von Wasser und Luft.

Es ist bekannt, dafs sich hierbei ein Absatz bildet, der allmählig in wasserhaltiges Eisenoxyd übergeht. Nach Beobachtungen von Becquerel *) findet diefs nicht statt, wenn man ein Stück Eisen in eine Lösung von schwefelsaurem Natron in der Art bringt, dafs es nur theilweise in die Flüssigkeit taucht. Hierbei entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und das Natron scheidet sich am oberen Theil des Eisenstabs ab, wobei es Kohlensäure aus der Luft anzieht und nahe an der Flüssigkeit kleine seidenglänzende Schüppchen bildet. Becquerel betrachtet es als eine Wirkung des elektrischen Stroms.

Antimonoxydsalze.

Die Untersuchung verschiedener Antimonoxydsalze von E. Peligot **) zeigt, dafs dieselben in ihrer Zusammensetzung von der anderer homologen Oxyde, wie Chromoxyd, Eisenoxyd etc., abweichen. Die Bestimmung des Chromoxyds in denselben geschah theilweise als Schwefelmetall, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, oder, wo dieses anging, als Oxyd, durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak.

Schwefelsaures Antimonoxyd. Durch Behandlung von Algarothpulver ($SbClO_2$) mit concentrirter Schwefelsäure (SO_3, HO) erhält man unter Entwickelung von Salzsäure ein in Nadeln krystallisirtes Salz, das nur durch langes Verweilen im luftleeren

*) Compt. rend. XXII. p. 1065.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 283.

Raum auf gebranntem Pfeifenthon trocken erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist :

	berechnet		gefunden	
4 SO_3	2000	51,2	51,9	53,1
SbO_3	1912	48,8	50,2	44,3
	3912	100,0.		

Durch Behandeln von Algarothpulver mit rauchender Schwefelsäure erhielt P. ein Salz in glänzenden kleinen Krystallen, dessen Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
2 SO_3	34,4	37,1	35,0
SbO_3	65,6	63,0	64,3
	100,0.		

Kocht man die vorhergehenden Salze mit Wasser, so erhält man ein basisches Salz.

	berechnet	gefunden
2 SbO_3	88,4	88,6
SO_3	11,6	11,4
	100,0	100,0.

Salpetersaures Antimonoxyd wurde in perlmutterglänzenden Krystallen durch Auflösen von Oxyd in kalter rauchender Salpetersäure und Zusatz von Wasser erhalten. Seine Formel ist :

$$2\ SbO_3,\ NO_5.$$

Das Algarothpulver, dargestellt aus Antimonbutter auf Zusatz von kaltem Wasser, gab bei der Analyse mit den früher erhaltenen übereinstimmende Resultate. P. giebt ihm die Formel :

$$Sb\ ClO_2.$$

Durch Kochen von Antimonchlorür mit Wasser, oder von Antimonoxyd in Salzsäure gelöst, erhält man ein anderes Oxychlorid beim Erkalten der Flüssigkeit in dichten und glänzenden Krystallen, nämlich :

	berechnet	gefunden	
Cl	10,6	11,1	11,4
2 Sb	77,3	76,5	76,8
O_6	12,1		
	100,0.		

Weinsaures Antimonoxyd. Bei langem Stehen einer syrupdicken Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure erhielt P. grofse durchsichtige Krystalle in geradrhombischen Säulen. Das Salz ist sehr löslich und zerfliefst an der Luft. Es enthält:

	berechnet	gefunden	
C_{16}	19,6	18,9	19,0
H_{16}	3,2	3,5	3,5
O_{28}	46,0	„	
SbO_3	31,2	31,5	
	100,0.		

Bei 160° verliert es 23,1 pC. Wasser, wonach seine Formel

$$2\,(C_8\,H_2\,O_8)\,SbO_3 + 2\,HO.$$

Auf Zusatz von Alkohol zur Lösung dieses Salzes fällt ein anderes, das nach dem Trocknen bei 160° die Formel:

$$C_8\,H_2\,O_8,\,SbO_3,\,HO$$ hat.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali. Dieses zuerst von Knapp dargestellte Salz hat nach P. folgende Formel:

$$C_{16}\,H_4\,O_{16},\,SbO_3,\,KO,\,8\,HO.$$

Knapp hat in der Verbindung ein Atom Wasser weniger gefunden.

Oxalsaures Antimonoxyd. Dieses Salz fand P. stets gleich zusammengesetzt, mochte es durch Behandeln von Algarothpulver oder Antimonoxyd mit Oxalsäure, auf Zusatz von Salzsäure zu einer kochenden Lösung von oxalsaurem Antimonoxyd-Kali, oder durch Zufügen von Oxalsäure zu demselben Salz dargestellt seyn. Es ist krystallinisch, unlöslich im Wasser und wird beim Kochen damit zersetzt. Seine Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden		
C_4	10,2	10,1	10,6	10,6
O_6	20,6	»	»	»
SbO_3	65,4	66,7	65,6	»
HO	3,8	3,8	4,5	4,0
	500,0.			

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali. Bussy hat dieses Salz früher beschrieben und ihm die Formel:

$$6\ C_2\ O_3,\ 3\ KO,\ SbO_3,\ 6\ HO$$

gegeben. P. wurde durch die Analyse zu einer anderen geführt, doch schien der Wassergehalt nicht constant zu seyn; diese Formel ist:

$$7\ C_2\ O_3,\ SbO_3,\ 3\ KO,\ 6\ HO$$

und verlangt in 100 Theilen:

		gefunden			
Kohlenstoff	13,9	13,7	14,3	14,4	14,0
Wasserstoff	9,0	9,7	9,2	10,1	8,9
Antimonoxyd	25,7	25,7	26,2	24,8	
Kali	23,5.				

Ein anderes Salz enthielt 12 pC. Wasser übereinstimmend mit der Formel:

$$7\ C_2\ O_3,\ SbO_3,\ 3\ KO,\ 8\ HO.$$

Durch Bestimmen der zur Neutralisation nöthigen Mengen einer titrirten Kalilösung wurde obige Formel bestätigt.

Aus den vorhergehenden Versuchen folgert P., dafs das Antimonoxyd wie das Uranoxyd mit 1 Aeq. Säure neutrale Salze bilde und hiernach betrachtet er es als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals (SbO_2) O.

Betrachtungen über einige Salze.

Gerhardt *) macht auf die Verschiedenheit der Producte aufmerksam, welche man bei der doppelten Zersetzung zweier Salzlösungen erhält, je nachdem man die erste Lösung zu der zweiten giefst oder umgekehrt.

Giefst man tropfenweise Kalilauge zu Kupfervitriollösung, so dafs letztere im Ueberschusse bleibt, so erhält man ein grünes basisches Salz von constanter Zusammensetzung. Verfährt man dagegen umgekehrt, so erhält man bekanntlich Kupferoxydhydrat.

Bringt man neutrales salpetersaures Bleioxyd zu gewöhnlichem phosphorsaurem Natron im Ueberschusse, so entsteht 3basisches phosphorsaures Bleioxyd, bei 100° getrocknet hat es die Formel: PO_5, 3 PbO. Giefst man dagegen das phosphorsaure Salz zu einem Ueberschufs von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der Phosphorsäure und Salpetersäure enthält. Aus Salpetersäure krystallisirt dieser Körper unverändert in sechsseitigen Tafeln, die bei 100° Nichts verlieren. Ihre Formel ist:

$$NO_5, 2\,PbO, HO + PO_5, 2\,PbO, HO;$$

kaltes Wasser verändert sie nicht, durch kochendes werden sie in 3basisch phosphorsaures Bleioxyd und salpetersaures Bleioxyd verwandelt.

Aufser der Masse ist die Temperatur zur Bildung einer bestimmten Verbindung von Einflufs.

Salpetersaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kali lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur mischen. Beim Kochen dieser Lösung schlägt sich ein grünes Pulver, 4basisch schwefelsaures Kupferoxyd nieder. Auch beim Kochen der Lösungen von

*) Journ. de Pharm. XII. p. 57.

schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali schlägt sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd nieder. Wendet man statt des schwefelsaurem chromsaures Kupferoxyd an, so schlägt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur 4basisch chromsaures Kupferoxyd nieder.

Gerhardt führt ferner folgende basisch salpetersaure Salze an:

$$NO_5, 4\ PbO, 3\ HO,$$
$$NO_5, 4\ CuO, 3\ HO;$$
$$NO_5, 4\ ZnO, 3\ HO.$$

Auch Nickel und Kobalt sollen ähnliche Salze bilden, doch wandte G., wie er angiebt, keine vollkommen reine Substanzen an. G. bemerkt, dafs die basischen Salze vollkommen analog den sauren Salzen zusammengesetzt sind; er vergleicht obige basischen Salze mit dem 4fach oxalsauren Kali:

$$KO, 4\ C_2\ O_3, 3\ HO.$$

Ueber die phosphorsauren Salze führt G. Folgendes an:

Das 3basisch phosphorsaure Natron hält bei 100° ein Atom Wasser zurück (5,2 pC.), so dafs seine Formel:

$$PO_5, 3\ NaO, HO;$$

dieses Atom Wasser geht erst beim Glühen vollständig weg und wird beim Befeuchten mit Wasser unter Wärmeentwickelung wieder aufgenommen. Auch 3basisch phosphorsaurer Baryt und Kalk halten noch bei 200° Wasser zurück.

G. bemerkt ferner, dafs der Alaun bei 120° $\frac{5}{6}$ seines Wassers verliert, so dafs hierbei seine Formel:

$$SO_3\ KO, 3\ SO_3, Al_2\ O_3, 4\ HO \text{ ist.}$$

Er löst sich wieder leicht in Wasser auf. Bei 200° verliert er sämmtliches Wasser und wird unlöslich. Denselben Alaun erhält man auch beim Befeuchten gewöhnlicher Alaunkrystalle mit concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen damit. Nach kurzer Zeit verwandeln sich die Krystalle in ein unlösliches Pulver. Nach längerer Zeit (8—10 Tagen) verwandelt sich dieser Alaun unter Wasser wieder in kleine Octaëder.

Ueber die beiden Varietäten der arsenigen Säure.

Bussy *) ist bei Vergleichung der Löslichkeit der beiden Modificationen zu folgenden Schlüssen gelangt:

1) Die glasige Säure ist nicht, wie man gewöhnlich annimmt, weniger löslich als die undurchsichtige, sondern im Gegentheil weit löslicher in Wasser; dieselbe Menge Wasser, die 36—38 Gr. glasige Säure aufnimmt, löst von der andern nur 12—14 Gr.

2) Die glasige Säure löst sich weit schneller als die andere.

3) Keine von beiden Säuren besitzt eine ihr eigenthümliche Löslichkeit.

4) Die undurchsichtige Säure verwandelt sich bei längerem Sieden in Wasser in glasige Säure, so dafs 110 Grm. in 1 Litre Wasser gelöst werden können.

5) In einer niederen Temperatur geht unter Wasser die glasige Säure in die andere über, von der sich ein Theil abscheidet.

6) Durch Zertheilung wird die Löslichkeit der glasigen Säure vermindert, so dafs die fein gepulverte Säure in der Kälte nicht merklich löslicher ist als die undurchsichtige.

7) Die durch Einwirkung von Ammoniak matt gewordene Säure und die aus Wasser krystallisirte verhalten sich gegen Wasser gleich.

8) Die Differenz, welche man bei der Reaction beider Modificationen auf Lackmuspapier bemerkt hatte, ist nur scheinbar und in der geringeren Löslichkeit, sowie der längeren zur Lösung nothwendigen Zeit begründet.

Bussy hat die Menge der gelösten Säuren hierbei stets mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt.

*) Compt. rend. XXIV. 774.

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

Ebelmen *) vermischte Thonerde und Magnesia in demselben Verhältnifs, wie im Spinell, brachte geschmolzene Borsäure zu und setzte das Gemenge der höchsten Temperatur des Porcellanofens aus. Er erhielt so eine grofse Anzahl von regulären Octaëdern, combinirt mit Dodekaëdern, die vor dem Löthrohr vollkommen unschmelzbar waren und Glas ritzten. Bei Zusatz von wenig Chromoxyd wurden sie roth gefärbt, durch Kobaltoxyd blau. Sie besafsen überhaupt alle Eigenschaften des Spinells und die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung ($Al_2 O_3$, MgO). Sie enthalten keine Spur von Borsäure mehr. Das spec. Gewicht der rothen Krystalle war 3,548, das der blauen 3,542; das des natürlichen Spinells schwankt zwischen 3,523 und 3,585. Durch Vermischen von Alaunerde und Yttererde in dem Verhältnifs des Cymophans und Glühen mit Borsäure im Porcellanofen erhielt E. eine krystallinische Masse, die Topas ritzte. Durch concentrirte Schwefelsäure wurde die Masse zertheilt und isolirte Krystalle erhalten, welche unter dem Mikroscope wie brasilianischer Cymophan erschienen. Die Analyse zeigte keinen Borsäuregehalt und gab die Formel:

$$Al_2 O_3, GlO.$$

Auf dieselbe Art stellte E. die Aluminate von Eisen, Mangan, Kobalt, Kalk, Baryt und Cer dar. Alle hatten die Härte des Spinells. Mit Ausnahme der Barytverbindung, welche doppelte Brechung zeigte, schienen alle andern im regulären System zu krystallisiren.

Ebenso erhielt E. Verbindungen von Chromoxyd mit Basen, unter andern mit Manganoxydul in regelmäfsigen Octaëdern. Auch verschiedene Verbindungen mit Eisenoxyd stellte er dar, solche,

*) Compt. rend. XXV. 661.

welche Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia enthielten, und andere, welche nur Eisenoxyd und Chromoxyd enthielten. Alle waren in regelmäfsigen Octaëdern krystallisirt.

Andere Versuche zeigten, dafs sich nach derselben Methode auch krystallisirte Silicate darstellen lassen, die bei der Temperatur unserer Oefen nicht schmelzen. Ebelmen führt den Smaragd und Epidot an.

Die Borsäure ist indessen nicht das einzige Lösungsmittel, dessen sich E. bediente. Namentlich zur Darstellung von krystallisirter Alaunerde mufs man ein schwerer flüchtiges Lösungsmittel als Borsäure anwenden. E. benutzt hierzu ein Gemenge von 3—4 Thln. geschmolzenem Borax und 1 Thl. Thonerde und erhielt auch hierbei durchsichtige Krystalle. E. hofft durch Anwendung gröfserer Massen ansehnlichere Krystalle erhalten zu können.

Goldhaltiges Glas.

Rose *) bestätigt die Versuche Splittgerbers **) über das goldhaltige Glas und theilt darüber folgende Beobachtungen mit: Das Glas wurde in einer schlesischen Fabrik nach folgendem Verhältnifs bereitet. 46 Pfd. Quarz, 12 Pfd. Borax, 12 Pfd. Salpeter, 1 Pfd. Mennige, 1 Pfd. weifses Arsenik wurden vermischt, mit einer Auflösung von 8 Dukaten in Königswasser befeuchtet und hierauf geschmolzen. Das erhaltene Glas war farblos und wurde, als es von Neuem bis etwa zu anfangendem Glühen erhitzt wurde, rubinroth und diese Farbe erschien nicht nur wenn das Erhitzen in atmosphärischer Luft geschah, sondern

*) Pogg. Ann. LXXII. S. 556.

**) Diese Annalen. Bd. LII. S. 269.

auch im Sauerstoffgas und im Kohlensäuregas. Setzt man rothe Glas einer stärkeren Hitze aus, so dafs es anfängt w zu werden, so wird es undurchsichtig und leberfarben. Knallgasgebläs geschmolzen erhält man aus dem rothen farblose Tropfen, die Rose nicht, wie Splittgerber es durch Erwärmen wieder roth färben konnte.

Rose glaubt, dafs das farblose Glas kieselsaures G oxydul enthält und dafs beim Erhitzen diese Verbindung u Abscheidung von Goldoxydul zersetzt wird, das dem Glas rothe Farbe mittheilt. Das rothe Glas ist vollkommen du sichtig und die geringe Menge des Goldoxyduls hindert dem den Durchgang der Lichtstrahlen so wenig, wie die sehr kl Menge von Schwefelblei oder Schwefeleisen, welche, in Wa suspendirt, dasselbe braun oder grün färbt. Das leberbra undurchsichtige Glas soll metallisches Gold enthalten. R stützt seine Ansicht besonders auf die Analogie, welche Goldglas mit dem Kupferoxydulglas zeigt. Auch Letzteres nach dem Schmelzen farblos und erhält durch Aufwärmen rothe Farbe. Es findet hierbei keine Reduction zu Metall s denn diese Erscheinung tritt auch ein, wenn das Kupferglas beiden Seiten mit farblosem Glas überzogen ist. Diese A scheidung des Oxyds aus einem Glas bei einer niedrigeren T perator als bei der die Verbindung mit Kieselsäure vor ging, findet auch bei den Boraxgläsern statt, im Falle diese nämlich durch Flattern unklar geblasen werden können.

Bildung der hydraulischen Kalke, Cemente und and natürlichen Mineralien auf nassem Weg durch d Einflufs von Kali oder Natron.

Kuhlmann hat schon früher gefunden, dafs alle Kalks geringe Mengen von Alkalien enthalten und in neuerer

bemerkte derselbe *), dafs besonders in hydraulischen Kalken eine nicht unbeträchtliche Menge von Kali vorkommt. Er schlofs hieraus, dafs das kieselsaure Kali einen wesentlichen Einflufs auf die Erzeugung der Cemente haben müsse und es gelang ihm, auf nassem Wege künstlichen hydraulischen Kalk zu erzeugen, indem er Kieselerde oder Alaunerde in kalihaltigem Wasser aufgelöst mit Kalk zusammenbrachte. Wendet man hierzu gepulverte Kreide an, so wird die erhaltene teigige Masse an der Luft allmählig fest und erreicht eine den besten hydraulischen Cementen gleiche Härte. Taucht man dagegen Kreide in Stücken oder porösen Kalkstein in eine Auflösung von kieselsaurem Kali, so erlangen dieselben nach mehrtägigem Aussetzen an die Luft eine solche Härte an der Oberfläche, dafs sie Kalksteine ritzen. Sie lassen sich gut poliren, aber nur bei porösen Steinen dringt die Härtung durch die ganze Masse. Es wird sich diese Eigenschaft zur Darstellung von Ornamenten sehr gut anwenden lassen, indem bei richtiger Behandlung die Oberfläche keine Aenderung erleidet. Selbst zur Gewinnung von lithographischen Steinen aus Kreide wird man die Silication benutzen können.

Auf ähnliche Weise härtet man auch den Gyps und die Zersetzung desselben durch kieselsaure Alkalien findet noch weit rascher und vollständiger statt. Krystallisirter Gyps wird nur oberflächlich davon angegriffen, dagegen nimmt er, nachdem er gemahlen mit kieselsaurem Kali in Berührung gebracht wird, eine harte und glänzende Oberfläche an. Im Falle zu concentrirte Lösungen angewandt werden, geht die Umsetzung zu rasch von Statten und die Oberfläche blättert sich nach mehrtägigem Aussetzen an die Luft ab. Statt des kieselsauren Kali's läfst sich mit ähnlicher Wirkung Manganoxyd-Kali anwenden. Kuhlmann überzeugte sich durch Versuche, dafs der Kalk die Eigenschaft hat, in Alkalien gelöste Metalloxyde, wie z. B. Kupferoxyd

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXI. p. 364.

aus seiner Lösung in Ammoniak, niederzuschlagen. Er bemerkt hierbei, dafs überhaupt jedes unlösliche Salz in Berührung mit einer Salzlösung, deren Säure mit der Basis des unlöslichen Salzes eine noch unlöslichere Verbindung eingeht, eine Zersetzung des gelösten Salzes bewirkt, die indessen meistens unvollständig ist. So fällt Bleiweifs aus einer kalten Lösung von chromsaurem Kali eine reichliche Menge von chromsaurem Bleioxyd; kieselsaures Kali und chromsaurer Kalk geben etwas kieselsauren Kalk u. s. w.

Bei der Härtung dieser künstlichen Steine spielt die Kohlensäure der Luft eine Hauptrolle und bei Abschlufs derselben findet das Hartwerden nicht statt. Das in der Masse enthaltene kieselsaure Kali wird von der Kohlensäure zersetzt; es scheidet sich Kieselsäure ab, die sich zusammenzieht und dadurch beträchtlich zum Festwerden beiträgt.

Setzt man eine Auflösung von kieselsaurem Kali der Luft aus, so gesteht sie nach 14 Tagen zu einer durchsichtigen Gallerte, die allmählig sehr hart wird, ohne die Durchsichtigkeit zu verlieren und nach mehreren Monaten ritzt sie Glas.

Kuhlmann spricht die Vermuthung aus, dafs die krystallisirte Kieselsäure in den Kalkfelsen, sowie die Feuersteine, Agate etc. ihre Entstehung dieser Ursache verdanken, dafs sie also durch Zersetzung des kieselsauren Kali's durch Kohlensäure gebildet wurden. In der That fand derselbe bei der Untersuchung dieser Mineralien, dafs sie nach dem Glühen und Pulvern dem Wasser eine entschieden alkalische Reaction mittheilen. Bei diesen Ablagerungen von Kieselsäure sind hauptsächlich folgende zwei Ursachen thätig:

1) Zersetzung der kohlensauren Erden durch kieselsaure Alkalien, wodurch kieselsaure Erden entstehen, die durch kohlensäurehaltiges Wasser unter gewissen Umständen die Erden verlieren.

2) Directe Ablagerung von Kieselsäure durch Zersetzung des in Wasser gelösten kieselsauren Alkali's durch Kohlensäure.

Kuhlmann findet eine Bestätigung seiner Ansicht darin, dafs aufser den vorher erwähnten Mineralien auch der Braunstein, der Dolomit, Talk, Asbest, Smaragd, Korund, Schwefelantimon etc. geringe Mengen von Alkalien enthalten.

Saures Mineralwasser von Paramo de Ruiz in Neu-Granada.

Dieses Wasser kommt reichlich aus einer Quelle am Paramo de Ruiz, einem Vulkane, in einer Höhe von 3800 Meter. Seine Temperatur ist 69°,4 C. Das Wasser war an Boussingault*) geschickt worden, die Analyse ist von Lewy. In 1000 Theilen enthält dasselbe :

Schwefelsäure	5,181	6,062
Salzsäure . .	0,881	
Thonerde . .	0,500	
Kalk . . .	0,140	
Natron . . .	0,360	
Kieselerde .	0,183	
Magnesia . .	0,320	
Eisenoxyd .	0,365	
	7,930.	

Dieses Wasser hat demnach Aehnlichkeit mit dem des Rio-Vinagre oder Pasambio, das aus dem Vulkan Purace entspringt, nur enthält es dreimal mehr Säure.

Boussingault glaubt, dafs sich dasselbe mit Vortheil zur Darstellung des schwefelsauren Chinins an Ort und Stelle anwenden lasse, da in der Nähe beträchtliche Wälder von Cinchonaarten vorkommen, die sich des schwierigen Transports wegen nicht verwenden lassen.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 109.

Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol; von *R. Wagner*.

(Journal für pract. Chem. XL. S. 448.)

Alkohol	von	75	Gew. proc.	löst	bei	14°	C.	0,661	pC.	Chlornatr.
„	„	75	„	„	„	„	15,2	„ 0,700	„	„
„	„	75	„	„	„	„	38,0	„ 0,736	„	„
„	„	75	„	„	„	„	71,5	„ 1,033	„	„
„	„	95,5	„	„	„	„	10	„ 0,174	„	„
„	„	95,5	„	„	„	„	77,2	„ 0,171	„	„

Entdeckung von neutralem kohlensaurem Alkali in doppelt-kohlensaurem Alkali.

Chevallier *) giebt folgende Methode hierzu an:

Man setzt zu der wässerigen Lösung des zu prüfenden Bicarbonats Stärkezucker und erwärmt das Gemische. Im Falle einfach-kohlensaures Alkali vorhanden ist, färbt sich das Gemenge gelb oder braun.

Härtung des Gypses.

Es ist bekannt, dafs gebrannter Gyps nach dem Befeuchten mit Alaunlösung und abermaligem Brennen eine gröfsere Härte und Festigkeit erlangt. Kreating **) wendet zu demselben Zweck eine Auflösung von 1 Pfd. Borax in 9 Pfd. Wasser an,

*) Journal de Chim. méd. 1846. 3.

**) Polytechn. Centralbl. 1847. S. 126.

womit die gebrannten Gypsstücke übergossen werden. Sie werden hierauf während 6 Stunden stark geglüht, gemahlen und dann verarbeitet. Besser noch soll die Wirkung seyn, wenn zu der Lösung 1 Pfd. Weinstein und die doppelte Wassermenge gesetzt und auf gleiche Weise verfahren wird.

Vorkommen des Platins.

Pettenkofer *) fand, dafs alles Silber, das im Handel vorkommt und nicht etwa direct aus einer Scheidung stammt, platinhaltig ist. So enthalten auch die Brabanter Thaler, die aus einer Zeit stammen, in der man Platinkessel noch nicht anwandte, Platin. Zur Nachweisung desselben wird das aus dem Silber gewonnene Gold ohne Zusatz von Salpeter geschmolzen, dann mit reinem Silber legirt und diese Legirung wie bei der gewöhnlichen Goldprobe behandelt. Die erhaltene salpetersaure Silberlösung wird mit Salzsäure gefällt, die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von Salmiak der Platinsalmiak nieder. Das aus Brabanter Thalern gewonnene Gold enthält etwa 2—3 Tausendstel Platin.

P. findet in diesem Platingehalt die Ursache, dafs das mittelst Schwefelsäure aus goldarmem Silber erhaltene Gold eine nicht unbeträchtliche Menge Silber zurückhält, welches sich weder durch Schwefelsäure, noch durch Salpetersäure wegnehmen läfst und erst beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali entfernt werden kann.

*) Repert. der Pharm. XLVII. S. 72.

Darstellung des Goldoxyds.

Das Goldoxyd findet eine so bedeutende Anwendung in der Technik und in der Pharmacie, dafs es wünschenswerth schien, die verschiedenen, zur Darstellung desselben vorgeschlagenen Methoden vergleichungsweise zu prüfen. Figuier*) fand, dafs folgende Methode die reichlichste Ausbeute und das reinste Präparat liefert.

Man löst 1 Thl. Gold in 4 Thln. Königswasser auf und dampft die Lösung zur Trockne ein. Den Rückstand löst man wieder in Wasser auf und dampft abermals ab, um auf diese Weise die freie Säure möglichst zu entfernen. Die wässerige Lösung dieses Rückstandes wird mit chlorfreiem Kali bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, wobei sie sich trübt. Man bringt nun eine Chlorbariumlösung hinzu, wodurch sogleich ein gelblich-grüner Niederschlag von goldsaurem Baryt entsteht. Man setzt so lange davon hinzu, bis der Niederschlag etwas weifs zu werden anfängt, in welchem Falle alles Gold gefällt ist und das freie Alkali das Chlorbarium zu zersetzen beginnt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure behandelt, welche das Goldoxyd frei macht. Man mufs hierbei die Flüssigkeit einige Augenblicke kochen, um die letzten Spuren von Baryt zu entfernen. Nach dem Auswaschen des Rückstandes bleibt reines Goldoxyd zurück. Dasselbe mufs unter einer Glocke über Schwefelsäure oder im luftleeren Raum getrocknet werden, da es im Wasserbade theilweise zersetzt wird.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. XII. p. 401.

d) Organische Verbindungen.

Cyan und Paracyan.

Delbrück *) hat über die Cyanbildung einige Versuche angestellt und dabei gefunden, dafs überall, wo Kohlenstoff oder Stickstoff bei Gegenwart des andern und eines Alkali's frei werden, eine Vereinigung zu Cyan erfolgt. Kalium wurde in Kohlenoxydgas geglüht und über die Verbindung beider ein Strom Stickoxydgas in der Glühhitze geleitet. Statt des Kohlenoxydgases wurde ferner Kohlensäure mit Ammoniak über erhitztes Kalium geleitet und in beiden Fällen Cyankaliumbildung beobachtet. Auch als reines Stickstoffgas mit Kohlensäure gemengt über Kalium geleitet wurde, erfolgte eine Cyanreaction. Delbrück wiederholte ferner die Versuche von Desfosses und Fownes und glühte ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Zuckerkohle im Stickstoffstrom; es erfolgte hernach eine schwache aber deutliche Cyanreaction.

Derselbe untersuchte ferner die Veränderung des Cyansilbers beim Glühen und giebt als Resultat an, dafs die geringe Menge Kohlenstoff, welche nach heftigem Glühen bei dem Silber zurück bleibt und die sehr veränderliche Quantität desselben es im höchsten Grade unwahrscheinlich mache, dafs hier von vorn herein eine Quantität Kohlenstoff im freien Zustande oder mit Silber verbunden sich vorfinde.

Ueber die Veränderungen, welche das Paracyan durch Hitze, Säuren und verschiedene Gasarten erleidet, theilt Delbrück Folgendes mit:

Das aus Cyanquecksilber oder Silber dargestellte Paracyan wird von Salpetersäure in keiner Weise verändert, alle übrigen

*) Journ. für pract. Chem. XLI. S. 161.

paracyanähnlichen Verbindungen werden davon zum Theil gelöst und durch Wasser als gelber Niederschlag wieder abgeschieden.

Beim Erhitzen von Cyanquecksilber blieb etwa der elfte Theil des darin enthaltenen Cyans als Paracyan zurück. Der Rückstand wurde in einem Strom von Kohlensäure erhitzt und verflüchtigte sich dabei vollständig, indem er sich in Cyan verwandelte. Ebenso verhielt sich Paracyan aus Blausäure abgesetzt, nur blieb ein kleiner Rückstand von Kohle.

Im Wasserstoffstrom geglüht erleidet das Paracyan schon bei niedriger Temperatur eine Zersetzung unter Bildung von Blausäure und Ammoniak $2\,C_2\,N + 4\,H = C_2\,NH + NH_3 + C_2$. In der That bleibt ein Rückstand von reiner Kohle.

Beim Ueberleiten von trocknem Chlorgas über erhitztes Paracyan entwickeln sich weifse Dämpfe von erstickendem Geruch. Einmal gelang es D. in einer kalten Vorlage einen festen weifsen Körper zu condensiren, der geruchlos, sublimirbar, in heifsem Wasser löslich war, ohne Reaction auf Cyan. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen zeigte er Reactionen auf Cyan und Chlor. Schwefel ist auf Paracyan ohne Wirkung.

Doppelcyanüre.

Monthiers *) hat einige Beobachtungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Doppelcyanüre mitgetheilt. Bringt man zu einer Lösung von Ferrocyankalium eine ammoniakalische Kupferlösung, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Formel :

$$Cfy,\ 2\ Cu + 2\ NH_3 + HO.$$

Durch Ueberleiten von Ammoniakgas über die vorhergehende, mit Wasser befeuchtete Verbindung, oder auch über

*) Journal de Pharm. et de Chim. 3me sér. T. XI. p. 249.

Ferrocyankupfer, erhält man eine grüne Verbindung, die an der Luft sich wieder zersetzt. Aus der Menge des absorbirten Ammoniaks berechnet M. die Formel :

$$Cfy, 2\ Cu + 4\ NH_3 + HO.$$

Bringt man zu Ferridcyankalium Ammoniak, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Stickstoff in Ferrocyankalium.

Kupfercyankalium. M. leitet zur Darstellung dieser Verbindung dampfförmige Blausäure über reines Kupferoxydhydrat, das mit einem Ueberschufs von Kali vermischt ist. Man erhält ein vollkommen weifses Salz, dessen Formel : $Cy_2\ Cu_2\ K$.

Es fällt Kupfersalze grün, Eisensalze rostfarben, indem diese Metalle an die Stelle des Kaliums treten.

Bringt man Kupfercyanammonium mit einem Kupfersalz zusammen, so entsteht ein anfangs gelber, dann grüner Niederschlag, wobei sich Cyan entwickelt. Seine Formel ist :

$$2\ (Cu_2\ Cy),\ Cu\ NH_4\ Cy + HO.$$

Producte, welche die Cyanüre und Doppelcyanüre beim Erhitzen liefern.

Die Zersetzungsproducte der Cyanüre durch Hitze waren bis jetzt mit wenigen Ausnahmen noch nicht genauer untersucht. C. Rammelsberg *) hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate in dem Folgenden enthalten sind. Die Substanzen wurden theils in kleinen Glasretorten über der Weingeistlampe, theils in verschlossenen Tiegeln zwischen Kohlen geglüht.

Cyansilber. Liebig und Redtenbacher fanden, dafs dasselbe beim Erhitzen Cyan entwickele und Halbcyansilber

*) Berichte der Berliner Akademie.

zurücklasse, das in höherer Temperatur in Kohlensilber und Stickgas zerfiele. Thaulow betrachtete das hierbei entweichende Gas als ein eigenthümliches, vom Cyan abweichendes und nannte es Carbazot. R. bestätigt die Angabe, dafs die Hälfte des Cyans entweicht, und bemerkt, dafs das entweichende Gas von Cyan nicht verschieden ist. Das zurückbleibende Paracyansilber verträgt bei Abschlufs der Luft sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung.

Berlinerblau. Berzelius glaubte aus seinen älteren Versuchen schliefsen zu können, dafs der schwarze pyrophorische Rückstand aus 2 At. Eisen und 3 At. Kohlenstoff bestehe.

R. untersuchte zunächst das aus Eisenoxydlösung mittelst Ferrocyankalium gefällte Berlinerblau. Lufttrocken scheint es 18 At. Wasser, bei 160—170° getrocknet aber 9 At. Wasser zu enthalten. Bei 250° wird es unter anfangender Zersetzung wasserfrei. Die Destillationsproducte variiren je nach dem Wassergehalt des Berlinerblaus. Der Rückstand — etwa $^6/_{10}$ des bei 250° getrockneten Berlinerblau's — enthält etwa 15 pC. Stickstoff. Seine empirische Zusammensetzung ist : 7 At. Eisen, 7 At. Kohlenstoff und 3 Aeq. Stickstoff.

Kaliumfreies Berlinerblau lieferte etwa 46 pC. Rückstand, der Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnifs aber mehr Eisen enthielt.

Ferrocyanwasserstoffsäure lieferte anfangs Wasser, Blausäure und ein graugelbes Eisencyanür, welches letztere sodann oft mit einer Feuererscheinung sich in eine schwarze Substanz verwandelt, die auf 12 At. Eisen 20 Aeq. Kohlenstoff und 5 Aeq. Stickstoff enthält.

Ferrocyankalium zersetzt sich erst in viel höherer Temperatur in Ferrocyankalium und Eisen-Bicarburet, unter Entwickelung von Stickgas.

Ferrocyancalcium zersetzt sich viel leichter, unter Bildung analoger Producte; ebenso Ferrocyanzink.

Ferrocyanblei entwickelt Cyan und Stickgas, der Rückstand kann betrachtet werden als (2 Pb $\frac{1}{2}$ Cy + Fe $\frac{1}{2}$ Cy + C).

Ferrocyankupfer fängt schon bei 150° an sich unter Cyanentwickelung zu zersetzen. Der Rückstand läfst sich als Kupfer und Eisenparacyanür gemengt mit Kohle betrachten.

Cyanzink erfährt erst in sehr starker Glühhitze eine Veränderung, verflüchtigt sich zum Theil (bis 25 pC.) und der schwarze Rückstand (Paracyanzink) hat noch die Zusammensetzung des Cyanzinks.

Cyankupfer läfst sich ohne Zersetzung schmelzen; in hoher Temperatur verwandelt es sich theilweise in Paracyanür.

Cyannickel und Cyankobalt liefern unter glänzender Feuererscheinung eine schwarze Masse, welche 6 At. Metall, 12 At. Kohlenstoff und 1 Aeq. Stickstoff enthält.

Platincyanverbindungen.

Knop und Schnedermann *) haben durch fortgesetzte Untersuchung der Platincyanverbindungen aufser den früher beschriebenen Salzen **) einige neue Doppelverbindungen erhalten, deren kurze Beschreibung im Folgenden mitgetheilt ist:

Kaliumplatinsesquicyanür 2 (K Cy) + Pt_2 Cy_3 + 5 HO erhielten Sch. u. K., aufser durch Einwirkung von Chlor auf das Kalisalz Gmelin's, wie früher angegeben, auch durch Brom oder vorsichtige Anwendung von Königswasser. Löst man diese Verbindung in verdünntem Königswasser auf und erhitzt bis fast zum Sieden, so erhält man durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade grofse Krystalle von *Platincyanid-Chlorkalium* Pt Cy_2 + KCl + 2 HO triklinoëdrisch krystallisirt. Dieselben

*) Journ. für pract. Chem. XXXVII. S. 461.

**) Diese Ann. Bd. XLIII. S. 113.

verwittern rasch an der Luft und verlieren in gelinder Wärme sämmtliches Wasser. Durch Zink, oder besser durch schweflige Säure, läfst sich das in diesem Salze enthaltene Cyanid wieder in Sesquicyanür und selbst in Cyanür zurückverwandeln. Dasselbe findet auf Zusatz von Ammoniak statt.

Doppelcyanüre von Platin und Ammonium, welche den verschiedenen Kaliumverbindungen correspondiren, existiren, doch konnten Sch. u. K. dieselben noch nicht vollständig untersuchen. *Cyanammoniumplatinchlorür* erhält man durch Auflösen frisch gefällten Platincyanürs in Salmiak, in der entsprechenden Kaliumverbindung ähnlichen Krystallen. Formel des bei 120° getrockneten Salzes: NH_4 Cy + Pt Cy.

Durch Behandlung mit Chlor liefert es gleichfalls eine in kupferrothen Nadeln krystallisirende Sesquicyanürverbindung und durch Königswasser entsteht aus dieser das Doppelsalz von hClorammonium mit Platincyanid.

Versetzt man die Lösung des Gmelin'schen Salzes mit einer Lösung eines Metalloxydhydrats in Ammoniak, so entstehen neue Verbindungen, deren allgemeine Formel:

$$PtCy + MCy + NH_3 + HO \text{ ist.}$$

Silbersalz. Man löst kohlensaures Silberoxyd in Ammoniak und setzt eine Lösung von Kaliumplatincyanür oder Kaliumplatinsesquicyanür zu, worauf sogleich feine schimmernde Schuppen sich ausscheiden, die farblos oder schwach gelblich gefärbt sind. Formel: PtCy, AgCy, NH_3.

Kupfersalz (PtCy, CuCy, NH_3, HO). Eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in Ammoniak wird mit Kaliumplatinsesquicyanür versetzt. Nach Verlauf einiger Stunden scheidet sich das Salz in dunkelblauen Nadeln aus, die beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau werden.

Zinksalz, erhalten durch Versetzen des Kaliumplatincyanürs mit einer Lösung von Chlorzink in Ammoniak. Es bildet unter allen die gröfsten Krystalle, ist farblos, verwittert. Formel:

$PtCy, ZnCy, NH_2, HO$.

Nickelsalz ($PtCy, NiCy, NH_2, HO$) erhält man durch Fällen des Gmelin'schen Salzes mit einer zur Ausfällung nicht hinreichenden Menge von in Ammoniak gelöstem Nickeloxydulhydrat. Violette, nadelförmige Krystalle.

Kobaltsalz, als fleischfarbiges Pulver durch Fällen von Kaliumplatincyanür mit einer Lösung von Chlorkobalt in einem Gemenge von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Beim Erhitzen wird es blau, verliert schon bei 120° wenig Ammoniak.

Ueber einige neue Verbindungen des Cyanquecksilbers; von *Poggiale.*

Das Cyanquecksilber besitzt, sowie das Quecksilberchlorid, elektronegative Eigenschaften und verbindet sich leicht mit Bromiden, Jodiden, Chloriden und selbst mit Sauerstoffsalzen, von denen jedoch bis jetzt nur noch wenige beschrieben worden sind. Man erhält diese Verbindungen meist, wenn man Cyanquecksilber zu einer kalt gesättigten Lösung, z. B. eines Chlorids, setzt, dann filtrirt und die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme verdampft. Bisweilen mufs man auch, um schöne Krystalle zu erhalten, im Vacuum verdunsten. Bei der Analyse wurde die mit Salzsäure angesäuerte und etwas erwärmte Flüssigkeit anhaltend mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Die Verbindung von Schwefelquecksilber mit Cyanquecksilber, welche anfänglich entsteht, verwandelt sich bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in reines Schwefelquecksilbers. Aus der vom Schwefelquecksilber befreiten Flüssigkeit konnte das andere Salz meist durch blofses Verdampfen und Glühen erhalten werden. Der Wassergehalt der Salze wurde theils dadurch bestimmt, dafs man dieselben auf dem Sandbade gelinde erwärmte, theils dadurch,

dafs man sie über concentrirter Schwefelsäure oder auch im Vacuum trocknete.

Cyanquecksilber mit Salmiak. Durch Auflösen beider Substanzen und gelindes Eindampfen erhalten, krystallisirt es in langen Nadeln, die sich leichter in heifsem als in kaltem Wasser lösen und an der Luft undurchsichtig werden. Von der Hitze wird das Salz zersetzt und entwickelt Kohlensäure, Cyan, Quecksilber- und Salmiakdämpfe. Salzsäure und Schwefelsäure entwickeln daraus Blausäure, bei erhöhter Temperatur letzteres Cyan, schweflige Säure, Kohlensäure und Salzsäure. Die Formel des Salzes ist: 2 Hg Cy + NH_3, H Cl *). Ueberläfst man die Mutterlauge des erwähnten Salzes einer langsamen Verdunstung, so erhält man glänzende, dreiseitige Blättchen eines Salzes, dessen Formel Hg Cy + 2 NH_3, H Cl ist.

Cyanquecksilber mit Chlornatrium. Dieses krystallisirt in schönen durchsichtigen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Das Salz löst sich leicht in Wasser, besonders in kochendem, aber wenig in Alkohol. Es hat die Formel: Hg Cy, Na Cl.

Cyanquecksilber mit Chlorbarium. Dieses Salz bildet schöne vierseitige, durchscheinende Prismen, welche am Ende schief abgeschnitten sind und an der Luft verwittern, ohne jedoch zu zerfallen. In der Wärme geben sie sehr leicht ihr Krystallisationswasser ab, in stärkerer Hitze werden sie zersetzt. Durch schwefelsaure Salze wird ein Niederschlag hervorgebracht, ebenso durch lösliche kohlensaure Salze und durch Schwefelwasserstoffgas. Die Formel ist: Hg Cy + Ba **) Cl + 4 HO.

Cyanquecksilber mit Chlorstrontium. Durch freiwillige Verdunstung eines Gemisches von 2 Aeq. Cyanquecksilber u. 1 Aeq. Chlorstrontium schieden sich feine seidenglänzende, zu Gruppen vereinigte Prismen aus, welche sich sehr leicht in Wasser lösen

*) N = 175,08, Cl = 450,00, Hg = 1250,90.

**) Ba = 858,03.

und an der Luft schon nach einigen Stunden ihren Glanz verlieren. Das Salz wird, so wie das vorhergehende, durch schwefelsaure und kohlensaure Salze, so wie durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Seine Formel ist: 2 Hg Cy + Sr *) Cl + 6 HO.

Cyanquecksilber mit Chlorcalcium. Wenn man zu 2 Aeq. Cyanquecksilber 1 Aeq. Chlorcalcium zusetzt, so bildet sich bei gehörig anhaltender Wärme ein in kleinen prismatischen Nadeln krystallisirendes Salz, welches sich leicht in Wasser löst und an der Luft verwittert. Seine Formel ist: 2 Hg Cy + Ca Cl + 6 HO.

Cyanquecksilber mit Chlormagnesium. Dieses Salz krystallisirt in prismatischen Nadeln, hält sich an trockner Luft und zerfliefst bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit. Es enthält 2 Hg Cy, Mg Cl + 2 HO.

Cyanquecksilber mit Manganchlorür. Eine Lösung von 1 Aeq. Chlormangan und 1 Aeq. Cyanquecksilber giebt durch freiwillige Verdunstung durchscheinende, farblose, vierseitige Tafeln. Dieselben sind leicht löslich in Wasser und verwittern an der Luft. Die Formel derselben ist: Hg Cy, Mn Cl + 3 HO.

Cyanquecksilber mit Chlorzink giebt gerade vierseitige Säulen, welche sich in Wasser lösen und an der Luft verwittern. Sie bestehen aus 2 Hg Cy, Zn Cl + 6 HO.

Cyanquecksilber mit Chlornickel krystallisirt schwer, ist blaugrün, zerfliefslich und sehr löslich in Wasser. Wahrscheinlich hat es die Formel: Hg Cy, Ni Cl + 6 HO.

Cyanquecksilber und Chlorkobalt. Dieses Salz, welches ebenso wie die vorhergehenden dargestellt wird, krystallisirt in warzenförmigen, gelblich-röthlichen Gruppen, welche an der Luft röthlich werden und leicht verwittern. Die concentrirte Lösung des Salzes ist, wie beim Chlorkobalt, blau, die verdünnte roth. Die Formel ist: Hg Cy, 2 Co Cl + 4 HO.

---

*) Sr = 548,02.

Cyanquecksilber mit Chlorquecksilber. Um diese Verbindung zu erhalten, löst man 1 Aeq. Cyanid und 1 Aeq. Chlorid in Wasser und verdampft die filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme. Beim Abkühlen erhält man halbdurchscheinende, vierseitige Pyramiden, welche sich nicht an der Luft verändern und sich in Wasser lösen. Die Verbindung enthält: $HgCy, HgCl$.

Zinnchlorid scheint sich mit dem Cyanquecksilber zu verbinden, doch konnten keine deutlichen Krystalle davon erhalten werden. Zinnchlorür dagegen zersetzt das Cyanquecksilber sehr schnell und giebt einen grauen Niederschlag von Quecksilber und Zinnoxyd, während sich ziemlich lebhaft Blausäure entwickelt.

Cyanquecksilber und Jodcalcium krystallisirt in schönen seidenglänzenden Nadeln, ist sehr leicht löslich und verwittert an der Luft. Es hat die Formel: $2\,HgCy, CaJ + 6\,HO$.

Cyanquecksilber und ameisensaures Ammoniak krystallisirt in dreiseitigen Prismen. Bei 200° zersetzt es sich in Wasser, Cyanwasserstoffsäure und Cyanquecksilber; unter dem Einflusse der Schwefelsäure in der Wärme entwickelt es Kohlenoxydgas. Es besteht aus $HgCy, C_4 H_2 O_3, NH_3$.

Cyanquecksilber mit chlorsaurem Kali. Diese Verbindung ist bereits von Gaillot und Poitevin dargestellt, aber noch nicht analysirt werden. Es krystallisirt in blättrigen Nadeln, ist löslich in Wasser, an der Luft unveränderlich und entzündet sich bei höherer Temperatur. Nach dem Verf. ist die Formel derselben: $2\,HgCy, KO, CrO_3$. (*Compt. rend. XXIII. p.* 752—766.)

Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber.

Bouis*) setzte eine kochend gesättigte Lösung von Cyanquecksilber im directen Sonnenlicht der Einwirkung des Chlors

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XX. p. 446.

aus und erhielt nach einiger Zeit Tropfen eines schweren, gelben Oels. Es bildet sich aufserdem hierbei Quecksilberchlorid, Salzsäure und Salmiak, die gelöst bleiben, Chlorcyan, Stickstoff und Kohlensäure entweichen.

Das gelbe Oel besitzt einen sehr starken, im höchsten Grade Thränen erregenden Geruch; es löst sich nicht in Wasser, wird aber von demselben zersetzt und nimmt eine saure Reaction an. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Beim Erwärmen explodirt es. Im feuchten oder trocknen Zustande bilden sich nach einiger Zeit in demselben Krystalle von Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_3$. Bei der Analyse gab dieser Körper 10,47—10,92 pC. Kohlenstoff, 8,34—8,43 pC. Stickstoff, 78,49—78,89 pC. Chlor, wonach Bouis die Formel $C_6 N_2 Cl_7$ ableitet, welche 11,6 Kohlenstoff, 8,9 Stickstoff und 79,5 Chlor verlangt.

Erwärmt man diese Flüssigkeit mäfsig, so fängt sie an zu kochen, es entwickelt sich Stickstoff und etwas Kohlensäure und zugleich geht eine farblose Flüssigkeit über, welche bei ruhigem Stehen Krystalle von Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_3$ absetzt.

Auch diese Flüssigkeit ist schwerer als Wasser und von starkem, angreifendem Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und noch leichter in Aether auf. Sie siedet gegen 85°, doch bleibt der Siedepunct nicht constant. Nach Entfernung des Chlorkohlenstoffs gab diese Flüssigkeit bei der Analyse: 12,36—11,57—12,35 pC. Kohlenstoff, 5,1—4,9 pC. Stickstoff und 81,80—81,63, 80,62 pC. Chlor, woraus B. die Formel $C_{10} N_2 Cl_{11}$ ableitet.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf erstere Flüssigkeit ist bei gelindem Erwärmen äufserst heftig. Unter starkem Sieden entwickeln sich Stickstoff, Kohlensäure und salpetrige Dämpfe, vermengt mit gelben, stark riechenden Dämpfen. Durch Destillation erhält man Krystalle von Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_3$, sowie eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die einen weit stärkern Geruch, als die vorhergehenden Substanzen besitzt. B. erhielt

bei der Analyse derselben: 10,3—10,9 pC. Kohlenstoff, 75,86—75,74 pC. Chlor, 8,21—7,85 pC. Stickstoff und giebt ihr hiernach die Formel: $C_6 N_2 Cl_7 O_2$, welche 10,9 pC. Kohlenstoff, 8,5 pC. Stickstoff und 75,5 pC. Chlor verlangt.

Beobachtungen über einige Cyanverbindungen; von *A. Wurtz* *).

Leitet man einen Strom trocknen Chlorgases über geschmolzenen Harnstoff, so findet eine heftige Einwirkung statt. Es entsteht hierbei Cyanursäure, Salmiak, Salzsäure und Stickstoff. Zur Gewinnung der Cyanursäure braucht man die Masse nur mit kaltem Wasser auszuwaschen.

$$3\,(C_2 H_4 N_2 O_2) + 3\,Cl = N + HCl + 2\,N H_4 Cl + C_6 N_3 H_3 O_6.$$

W. empfiehlt diese Reaction als die bequemste Darstellung der Cyanursäure. Trocknes Salzsäuregas bewirkt nach de Vry**) diese Zersetzung gleichfalls.

Leitet man Chlorgas in wässerige Blausäure, so findet eine geringe Temperaturerhöhung statt; die Flüssigkeit riecht nach Chlorcyan und es entweicht ein Dampf, der sich in einer Kältemischung zu einer sehr flüchtigen Flüssigkeit condensirt, die an der Luft raucht und stark nach Chlorcyan riecht. Befreit man sie durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure und Blausäure, und destillirt sie hierauf über Chlorcalcium, so erhält man reinen *Chlorcyanwasserstoff*.

Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die die Augen und die Schleimhäute heftig angreift. Sie siedet bei 20°, brennt mit violetter Flamme; sie löst sich merklich in Wasser und diese Lösung wird durch Silberlösung weifs gefällt.

*) Compt. rend. XXIV. p. 436.

**) Diese Ann. Bd. LXI.

Durch trocknes Chlorgas wird sie in festes Chlorcyan und Salzsäure zersetzt: $C_6 N_3 Cl_2 H + Cl = C_6 N_3 Cl_3 + ClH$.

Flüssiges Chlorcyan stellt man durch Zusammenbringen von Chlorcyanwasserstoff mit Quecksilberoxyd dar. Zur Vermeidung einer zu heftigen Einwirkung vermischt man das Quecksilberoxyd mit gepulvertem Chlorcalcium und kühlt die Mischung stark ab. Nach einiger Zeit destillirt man sie im Wasserbade. Das Destillat ist eine farblose Flüssigkeit, die gleichfalls die Augen stark angreift. Sie ist schwerer wie Wasser, siedet bei 16° und wird bei — 7° zu Krystallen. In Wasser ist sie merklich löslich; die Lösung wird durch Silbersalze nicht gefällt. Bringt man einen Tropfen Kalilauge hinzu und hierauf Salpetersäure, so findet ein Aufbrausen statt; die neutralisirte Flüssigkeit fällt nun Silbersalze; wie es scheint, zersetzen demnach Alkalien dasselbe in Kohlensäure, Ammoniak und Chlormetall oder vielmehr in Cyansäure und Salzsäure. Die Formel dieses Körpers ist: $C_4 N_2 Cl_2$; es ist demnach ein neuer, dem Chlorcyan isomerer Körper.

Mesoxalsäure, Baryterde und Kalkerde.

L. Svanberg und Kolmodin *) haben zwei Erdsalze des Mesoxalsäure untersucht, nämlich: das Barytsalz $BaO, C_3 O_4$, welches in blättrigen Krystallen anschiefst und bei 90° wasserfrei wird. Das Salz wurde durch Verbrennen analysirt, wobei es sich vollkommen bestätigte, dafs die Säure keinen Wasserstoff enthält. Es fängt bei 100° an zersetzt zu werden, aber die Zersetzung wird dabei nicht vollendet.

Das Kalksalz $CaO, C_3 O_4, 2 HO$, welches viel leichter löslich ist, als das vorhergehende, schiefst in dünnen Tafeln an.

*) Gefversigt af K. Vet. Ak. Förhandlingar IV. 113. Berzelius Jahresb. 27. S. 165.

Nach dem Trocknen bei 90° behält es die 2 At. Wasser, von denen aber das eine bei 140° weggeht. Darüber fängt es an zerstört zu werden und backt zusammen.

Neue Platinverbindungen aus dem grünen *Magnus*'schen Salze.

Nach Raewsky *) erhält man durch Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von Salpetersäure auf das grüne Magnus'sche Salz statt des Grofs'schen Salzes zwei salpetersaure Salze von verschiedener Zusammensetzung. Aus dem einen derselben läfst sich durch doppelte Zersetzung das phosphorsaure, salzsaure und chromsaure Salz darstellen, das eine neue, eigenthümliche Basis enthält.

Das hierbei beim Erkalten der eingeengten Lösung erhaltene salpetersaure Salz ist nach mehreren Krystallisationen weifs, anfangs gelblich. Man erhält es in zugespitzten, glänzenden Prismen und es zersetzt sich beim Erhitzen in Salmiak, Wasser und zurückbleibendes Platin. Durch Kalilauge wird es gelb gefärbt und es entsteht ein Niederschlag, der beim Kochen sich auflöfst; zugleich entweicht viel Ammoniak. In der Kälte findet diese Zersetzung nicht statt. Durch verdünnte Schwefelsäure scheint es nicht angegriffen zu werden; bringt man aber Kupferspäne hinzu, so entwickeln sich rothe Dämpfe.

Salpetersaures Silberoxyd fällt nicht das salpetersaure Salz von Raewsky. Die Zusammensetzung desselben ist:

$$Pt\,ClO\,H_6\,N_2,\,NO_6.$$

Bei der Entstehung dieses Salzes entwickeln sich viele rothe Dämpfe, Wasser und Salzsäure; die saure Lösung enthält, nach der Entfernung obigen Salzes, viel Platin gelöst.

*) Compt. rend. XXIV. p. 1151.

Das salpetersaure Salz der anderen neuen Basis hat nach R. die Formel : Pt_2 (ClO) O_2 H_{12} N_4, 2 NO_5.

Platinsalze der Reihe : Pt_2 (ClO) O_2 H_{12} N_4; man erhält sie leicht durch doppelte Zersetzung des salpetersauren Salzes, das in Wasser, namentlich in der Wärme ziemlich löslich ist.

Phosphorsaures Salz. Weifs, krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln, die sternförmig gruppirt sind. Nur wenig in Wasser löslich; Formel : Pt_2 (Cl, O) O_4 H_{12} N_4, HO, PO_5.

Oxalsaures Salz. Weifses körnig krystallinisches Pulver, wenig löslich in Wasser; Formel: Pt_2 (Cl, O) O_4 H_{12} N_4, 2C_2 O_3.

Kohlensaures Salz. Aus concentrirten Lösungen erhält man es als weifses, körniges Pulver, aus verdünnten als käsigen Niederschlag. Nur wenig in Wasser löslich. Formel :

Pt_2 (Cl, O) O_4 H_{12} N_4, 2 CO_2.

Platinsalze der Reihe : Pt_2 (Cl, Cl) O_2 H_{12} N_4.

Salzsaures Salz erhält man leicht durch Zersetzen des vorhergehenden salpetersauren Salzes mittelst Chlorwasserstoffsäure. Weifses körniges, in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht lösliches Pulver. Formel: Pt_2 (Cl, Cl) O_2 H_{12} N_4, Cl_2. Dieses Salz hat daher die frühere Reihe verlassen und ist dem salpetersauren Salz der Mutterlauge analog zusammengesetzt. Es ist demnach 1 Aeq. Sauerstoff ausgetreten und durch Chlor ersetzt worden.

Einwirkung von Chlorgas auf benzoësaures Kali.

Leitet man in eine stark alkalisch gemachte Lösung von benzoësaurem Kali einen Strom von Chlorgas, so bemerkt man, wie Saint-Evre *) mittheilt, nach einiger Zeit eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure. Die Flüssigkeit enthält neben Chlorkalium das Kalisalz einer neuen Säure. Aus diesem Salze

*) Compt. rend. XXV. p. 912.

erhält man nach mehrmaliger Krystallisation die Säure als eine bei 80—83° schmelzbare, flüchtige Substanz. Die Analyse derselben und die ihres Silbersalzes führten zur Formel: $C_{12} H_5 ClO_4$. Ersetzt man das Chlor durch 1 Aeq. Wasserstoff, so gelangt man zur Formel: $C_{12} H_6 O_4$, die sich von der des Phenylhydrats durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet. S. E. nennt daher die Säure vorläufig gechlorte Phenylsäure. Durch Einwirkung von Alkalien in der Glühhitze entsteht aus ihr $C_{10} H_5 Cl$ (gechlortes Phenylen) und hieraus durch Behandlung mit Salpetersäure $C_{10} (H_4 Cl NO_4)$. Behandelt man letztere Verbindung mit Schwefelwasserstoff, so erhält man $C_{10} (H_6 Cl) N$, das demnach gechlortes Nicotin oder einen diesem Alkaloïd polymeren Körper darstellt.

Cuminsäure und Margarinsäure sollen analoge Producte geben.

Schwefelverbindungen des Methyls.

Cahours *) hat das Methyloxyd-Sulfocarbonat, dessen Darstellung und Eigenschaften Zeise **) beschrieben hat, nach demselben Verfahren dargestellt und dabei nur geringe Abweichungen gefunden. So entwickelt sich bei nicht guter Abkühlung der Mischung von Kali-Methyloxyd-Sulfocarbonat in Holzgeist immer ein Gas, das Bleisalze schwärzt, gröfstentheils aber aus Kohlenoxyd besteht. Das specifische Gewicht ist 1,143 bei 15°, der Siedepunct gegen 170—172°. Die gefundene Dampfdichte 4,266; die berechnete 4,234 bei der Condensation auf 2 Volume.

Cahours hat ferner nach folgendem Verfahren die Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelmethyl dargestellt.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XIX. p. 158.

**) Diese Annalen. Bd. LXII. S. 375.

Eine concentrirte Lösung von Schwefelmethyl-Schwefelcalcium wird mit einer ebenso concentrirten Lösung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium vermischt, und hierauf in einer Retorte erhitzt. In der Vorlage sammelt sich ein schweres, gelbliches Oel, das in dem Wasser zu Boden sinkt. Nachdem dasselbe über Chlorcalcium getrocknet worden, rectificirt man es, wobei der Siedepunct nicht constant bleibt; aber der gröfste Theil geht gegen 200° über. Nach 3 oder 4 Rectificationen erhält man es rein. Es besitzt eine gelbliche Farbe, spec. Gew. = 1,159 bei 18°, Siedepunct gegen 204—205°; kaum löslich in Wasser, in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether.

Chlor und Brom greifen es an, und geben Producte, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor oder Brom vertreten ist. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt es in xantogensaures Kali und ein schweres Oel, das Doppelt-Schwefelmethyl zu seyn scheint.

Seine Zusammensetzung ist:

	Aeq.	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	3	26,09	26,39	26,50	26,61	26,64
Wasserstoff	3	4,35	4,54	4,61	4,48	4,41
Schwefel	3	69,56	„		69,30	
		100,00.			100,39.	

Gefundene Dampfdichte 4,65.

Berechnete (2 Volume) 4,78.

Seine Formel CS_2, $C_2 H_3 S = C_3 H_3 S_3$.

Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf mehrere Aetherarten der Methylreihe.

In einer früheren Untersuchung hatte Malaguti *) zu zeigen gesucht, dafs die nach vollendeter Einwirkung des Chlors

*) Diese Annalen. Bd. LVI. S. 268.

auf die zusammengesetzten Aetherarten entstehenden Producte nicht den gechlorten Aether von Regnault $C_4\ Cl_5\ O$ enthielten. Er stützte sich dabei auf die Thatsache, dafs keiner der gechlorten Aether sich in zwei Producte spalten läfst, deren eines die Säure oder ein Zersetzungsproduct derselben, während das andere $C_4\ Cl_5\ O$ wäre.

Cahours *) hat nun ähnliche Versuche mit den entsprechenden Methylverbindungen angestellt, die im Folgenden mitgetheilt sind.

Einwirkung des Chlors auf oxalsaures Methyloxd.

Man weifs durch die Versuche Malaguti's, dafs dieser Aether im zerstreuten Licht nur sehr schwierig von Chlor angegriffen wird, wobei man nach mehreren Stunden eine geringe Menge einer Flüssigkeit erhält, deren Formel: $C_2\ O_3$, $C_2\ H\ Cl_2\ O$. Im directen Sonnenlicht wird dagegen, wie Cahours angiebt, der Aether leicht von Chlor angegriffen und man erhält eine reichliche Menge obiger Verbindung. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor verschwindet dieselbe wieder und verwandelt sich vollständig in eine, in blendend weifsen Blättchen krystallisirende Substanz. Die Analyse derselben führte zu der Formel: $C_4\ Cl_3\ O_4$. Sie schmilzt bei gelinder Wärme, sublimirt dann theilweise, wobei ein Theil unter Entwickelung von Phosgengas zersetzt wird. Beim Durchleiten des Dampfes derselben durch eine auf 350—400° erhitzte Glasröhre zersetzt sie sich vollständig in Phosgen- und Kohlenoxydgas:

$$C_4\ Cl_3\ O_4 = 3\ (CO,\ Cl) + CO.$$

Von vielen Flüssigkeiten wird dieser Körper zersetzt, wobei zahlreiche Verbindungen entstehen. Bei der Behandlung mit wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden entsteht Chlormetall, kohlensaures und oxalsaures Salz:

$$C_4\ Cl_3\ O_4 + 5\ (KO,HO) = C_2\ O_3,KO + 2\ CO_2,KO + 3\ KCl + 5\ HO.$$

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XIX. p. 342.

Giefst man Alkohol in geringer Menge auf diese Substanz, so findet unter beträchtlicher Erwärmung eine Entwickelung von Phosgengas statt. Sobald eine neue Menge Alkohol keine Reaction mehr hervorbringt, lafst man erkalten und setzt dann viel Wasser hinzu, wobei ein schweres, stark riechendes Oel ausgeschieden wird. Nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser und Stehenlassen über Chlorcalcium rectificirt man die Flüssigkeit, welche gegen 92° zu sieden beginnt und allmählig sich bis 190° erwärmen läfst. Nach wiederholten Rectificationen der ersten Portionen des Destillats wird der Siedepunct bei 94—96° constant und die übergehende Flüssigkeit ist farblos, von heftigem, die Augen angreifendem Geruch. Sie besitzt vollkommen die Zusammensetzung des Chlorkohlensäure-Aethers, nämlich :

$$C_6\ H_5\ Cl\ O_4.$$

Das später übergehende Product siedet gegen 187—188°; es hat einen aromatischen Geruch, giebt mit trocknem Ammoniakgas Oxamethan und mit wässerigem Ammoniak Oxamid; diefs, sowie seine Analyse zeigte, dafs es Oxaläther $C_2\ O_3$, $C_4\ H_5\ O$ war.

Die Entstehung dieser Producte wird durch folgende Gleichung erklärt :

$$C_4\ Cl_5\ O_4 + 2\,C_4\ H_6\ O_2 = 2\,ClH + C_6\ H_5\ O_4 + C_6\ H_5\ Cl\ O_4.$$

Giefst man auf den krystallisirten, gechlorten Oxal-Methyläther reinen Holzgeist, so treten dieselben Erscheinungen wie auf Zusatz von Weingeist ein. Indem man nun ebenso verfährt, erhält man ein Oel, dessen Siedepunct von 80—162° steigt.

Der bei letzterer Temperatur übergehende Theil, der wenigstens $^1/_3$ des rohen Oels beträgt, krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen Blättchen. Seine Eigenschaften und seine Reactionen zeigen, dafs er oxalsaures Methyloxyd ist. Der flüchtigere Theil des Destillats, der bei 72—82° übergieng, war eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die sich, in Berührung mit Ammoniak, in Salmiak und eine dem

Urethylan ähnliche Substanz zersetzte. Ihre Analyse führte zu der Formel: $C_4 H_3 Cl O_4 = C_2 Cl O_3, C_4 H_5 O$, wonach es chlorkohlensaures Methyloxyd ist. Folgende Gleichung erklärt die Entstehung dieser Substanzen:

$$C_4 Cl_3 O_4 + 2 C_2 H_4 O_2 = 2 Cl H + C_4 H_4 O_4 + C_4 H_3 Cl O_4.$$

Es liefs sich hiernach wohl voraussehen, dafs bei der Einwirkung von Kartoffelfuselöl auf gechlortes oxalsaures Methyloxyd die analogen Amylverbindungen erhalten würden und der Versuch bestätigte diefs vollkommen.

Das nach der früher angegebenen Methode erhaltene Oel siedete von 150—260°. Das bei letzterer Temperatur übergehende Product war oxalsaures Amyloxyd, ersteres chlorkohlensaures Amyloxyd.

Einwirkung des Chlors auf ameisensaures Methyloxyd. Diese Substanz absorbirt das Chlor, besonders im Sonnenlicht, anfangs mit grofser Heftigkeit, die nach und nach abnimmt, so dafs man 10—15 Tage bedarf, um bei 20—25 Grammen Substanz die Einwirkung des Chlors zu vollenden. Destillirt man die erhaltene Flüssigkeit, so geht der gröfste Theil zwischen 176 und 190 über, zuletzt steigt der Siedepunct auf 250. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit siedet nach wiederholten Rectificationen zwischen 180—185; spec. Gew. = 1,724 bei 12° C.; ihr Geruch ist stark, der Dampf erstickend; bei einer Temperatur von 320—350 zersetzt sich dieselbe in Chlorkohlensäure.

Mit Alkohol oder Holzgeist zusammengebracht, erhitzt er sich und liefert ölartige Substanzen, die alle Eigenschaften der chlorkohlensauren Aether besitzen.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_4 Cl_4 O_4$.

Von wässerigem Ammoniak wird er mit Heftigkeit zersetzt, wobei Salmiak und Chloracetamid $C_4 H_2 Cl_2 NO_2$ entsteht.

Bei Vergleichung dieser Reactionen mit den von Malaguti bei den entsprechenden Aethylverbindungen gefundenen ergiebt sich eine vollständige Uebereinstimmung. Ueberall, wo dort

gechlorter Aldehyd $C_4\ Cl_4\ O_2$ auftritt, erscheint hier Phosgengas $C_2\ Cl_2\ O_2$ und an der Stelle von Chloressigsäure $C_4\ Cl_3\ O_3$ sehen wir hier Chlorkohlensäure $C_2\ Cl\ O_3$. Cahours hält hiernach das Phosgengas für die dem gechlorten Aldehyd entsprechende Verbindung der Methylreihe.

Neue Verbindungen, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Holzgeist.

Aimé hat vor einigen Jahren angegeben, dafs man durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cyanquecksilber in Alkohol oder Holzgeist die Chlorcyanverbindung von Aethyl oder Methyl erhalte. Diese Angabe wurde von Liebig bezweifelt und von Stenhouse als falsch, wenigstens in Bezug auf die Alkoholverbindung nachgewiesen.

J. Bouis *) bestätigt nun die Angaben von Stenhouse; auch er erhielt anstatt Chlorcyanäther eine in Nadeln krystallisirende Substanz, die eine von Chlorcyanäther abweichende Zusammensetzung besafs.

Indem er dieselbe Operation mit Holzgeist vornahm, entstand eine Entwickelung von Kohlensäure, Salzsäure und Chlorcyan. Aus der Lösung scheidet sich in grofser Menge Salmiak, Alembrothsalz, eine andere krystallisirte Substanz und eine ölige Flüssigkeit ab, die gelb oder roth gefärbt ist. Das Cyanquecksilber wird hierbei vollständig in Kohlensäure, Chlorcyan und Salmiak zersetzt nach der Gleichung:

$$2\ (C_2\ N) + Cl_2 + 4\ HO = C_2\ N\ Cl + NH_4\ Cl + 2\ CO_2.$$

Zur Bildung der Krystalle ist die Gegenwart von Cyanquecksilber unnöthig, ja sie erschwert nur ihre Reinigung.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXI. p. 111.

Diese Versuche widerlegen, neben denen von Stenhouse, vollständig die Angaben Aimé's.

Bouis hat sich hierauf mit der Einwirkung von Chlor auf Holzgeist beschäftigt und folgende Resultate erhalten.

Leitet man in zerstreutem Licht einen trocknen Chlorstrom in Holzgeist, so wird das Gas vollständig absorbirt; die Flüssigkeit erhitzt sich, nimmt eine bald wieder verschwindende rothe Färbung an und es entweicht Salzsäure neben einem mit grüner Flamme brennendem Gas; später erscheint Kohlensäure. Unterbricht man die Einwirkung sobald sich eine ölige Schichte am Boden des Gefäfses absetzt, so zeigt sich nach mehrstündiger Ruhe eine grofse Masse von Krystallen und die ölige Flüssigkeit, in der sie sich gebildet haben, gesteht beim Aussetzen an die Luft in flachen Gefäfsen zu einer Masse, die einen starken, Thränen erregenden Geruch verbreitet. Läfst man dagegen die Einwirkung des Chlors fortdauern, so verschwinden die Krystalle wieder und die ganze Flüssigkeit wird ölartig. Sobald das Chlor, ohne absorbirt zu werden, durch die Flüssigkeit geht, setzt man den öligen Theil, ohne ihn zu waschen, der Luft aus, worauf er bald fest wird.

Die Zusammensetzung der öligen Flüssigkeit wechselte stets je nach der Dauer des Chlorstroms; das Endproduct zeigte folgende Zusammensetzung:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	6	22,29	22,25
Wasserstoff	3	1,85	1,89
Chlor	3	65,84	66,15
Sauerstoff	2	9,92	
		100,00.	

Die früher erwähnten Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie bilden Anhäufungen ähnlich wie Kochsalz oder Wismuth, sind unveränderlich an der Luft, sehr flüchtig; der Dampf geht durch ungeleimtes Papier

und verdichtet sich in langen Nadeln. Sie schmelzen bei 50°, fangen bei 75° an zu sieden, worauf der Siedepunct fortwährend steigt. Kali und Ammoniak scheinen nur schwierig darauf zu wirken; Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie auf, letztere Lösung wird nach einiger Zeit schön roth gefärbt, beim gelinden Erwärmen schwarz. Im zerstreuten Licht werden die Krystalle von Chlor nicht angegriffen, im directen Sonnenlicht wird das Chlor rasch absorbirt; Salzsäure entweicht und eine ölartige Flüssigkeit von erstickendem Geruch bildet sich. Die Krystalle gaben bei der Analyse :

	berechnet	gefunden			
C_{10}	34,68	34,08	34,06	34,11	34,40
H_{10}	5,78	5,52	5,70	5,72	5,68
Cl_2	41,04	40,80	40,84	40,92	41,07
O_4	18,50				
	100,00.				

Obige Formel läfst sich zerlegen in $C_6\,Cl_2\,H_4\,O_2 + 2\,C_2\,H_3\,O$, was einer Verbindung von Methyloxyd mit gechlortem Aceton oder Mesitylchloral entspricht; diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dafs es B. gelang, letztere Verbindung daraus darzustellen. Die Bildung dieser Substanz läfst sich durch folgende Gleichung erklären :

$$8\,(C_2\,H_4\,O_2) + 24\,Cl = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{10} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 6\,CO_2 + 22\,Cl\,H.$$

Die fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf diesen Körper, aufgelöst in Holzgeist, erzeugt, wie erwähnt, ein gelbes Oel, das äufserst flüchtig, angreifend und kaustisch ist. Sein Dampf zieht die Augenlieder so zusammen, dafs man die Augen nicht öffnen kann, zugleich empfindet man Schwindel; auf die Haut gebracht, verursacht es äufserst schmerzende Blasen und der Dampf greift die Fingerspitzen wie Flufssäure an. Beim Aussetzen an die Luft wird es fest, wenn man es nicht abwäscht.

Diese zwischen Papier gepreſsten Krystalle sind weifs, perl-

mutterglänzend, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; beim Verdampfen liefert sie grofse, vollkommen regelmäfsige Krystalle. In diesem Zustande ist ihr Geruch nur schwach. Sie schmelzen gegen 35°, sieden gegen 90°, der Siedepunct steigt unter Zersetzung der Substanz fortwährend. Im leeren Raum verlieren sie Wasser und werden undurchsichtig. Kalium wirkt selbst in der Kälte lebhaft auf sie ein, indem sie sich entzünden und mit rother Flamme brennen. Ebenso wirken Alkalien sehr energisch auf dieselben. Sie besitzen folgende Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden		
C_6	13,43	13,47	13,60	
H_{10}	3,73	3,77	3,79	
Cl_4	52,98	52,51	52,98	53,2
O_{10}	29,86			
	100,00.			

Diese Formel läfst sich theilen in $C_6\,Cl_4\,H_2\,O_2 + 8\,HO$ und stellt so wasserhaltiges, gechlortes Aceton dar.

Durch Erwärmen oder im leeren Raum kann man 1, 2, 3 Atome Wasser entziehen; durch wasserfreie Phosphorsäure aber sämmtliche 8 Atome. Die Krystalle, über diese Säure destillirt, geben eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die an der Luft durch Anziehen von Wasser krystallisirt. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist:

	berechnet	gefunden
C_6	18,3	18,0
H_2	1,2	1,3
Cl_4	72,4	72,1
O_2	8,1	
	100,0.	

Saures ameisensaures Kali und Natron.

Beim Auflösen von ameisensaurem Kali in concentrirter warmer Ameisensäure sah Bineau *) beim Erkalten Krystalle entstehen, welche nach wiederholtem Pressen zwischen Papier die Zusammensetzung von saurem ameisensaurem Kali zeigten. Auch durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge über Kalihydrat und Schwefelsäure, oder der alkoholischen Lösung erhielt er dieselben Krystalle. Sie besafsen stark sauren Geschmack, zerflossen an der Luft und lösten sich reichlich in Wasser und Alkohol. Das saure Natronsalz wurde durch Auflösen von ameisensaurem Natron in concentrirter Ameisensäure und freiwilliges Verdunsten im leeren Raum in Krystallen erhalten, die äufserst zerfliefslich waren. Beim Auflösen in viel Wasser und Abdampfen werden sie zersetzt, ja selbst im leeren Raum verlieren die Krystalle einen Theil der Säure.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetrigsaures und salpetersaures Aethyloxyd.

E. Kopp **) theilt darüber Folgendes mit: Er stellte das salpetrigsaure Aethyloxyd durch Vermischen gleicher Volumina von Salpetersäure und von Alkohol bei Gegenwart von Eisenfeile oder Kupferspänen dar. Man braucht beinahe keine äufsere Wärme anzuwenden; die Dämpfe von Salpeteräther streichen zuerst durch wenig Wasser, dann durch ein langes Chlorcalciumrohr und werden zuletzt in einem Kolben mittelst einer Kältemischung verdichtet. Bringt man zu dem Salpeteräther

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XIX. p. 291.

**) Revue scientif. T. XXVII. p. 273.

Schwefelwasserstoff, so findet eine lebhafte, schnell beendigte Reaction statt, wobei sich Schwefel ausscheidet. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht eine stark ammoniakalische Flüssigkeit über, welche, nachdem sie mit Salzsäure neutralisirt worden ist, eine alkoholische Flüssigkeit von schwach lauchartigem Geruch liefert. Der Rückstand enthielt nur Salmiak. Die Zersetzung ist demnach folgende:

$C_4 H_5 O, NO_3 + 6 HS = C_4 H_6 O_2 + NH_3 + 2 HO + 6 S.$

Läfst man durch salpetersaures Aethyloxyd, vermengt mit Alkohol und Ammoniak, einen Strom von Schwefelwasserstoff streichen, so erwärmt sich die Mischung allmählig auf 35—40°; sie wird dunkler, und es scheiden sich nach kurzer Zeit Schwefelkrystalle aus. Destillirt man die Flüssigkeit ab, so enthält der Rückstand nur Spuren von salpetersaurem Ammoniak; im Destillat findet man Mercaptan, auch wenn man keinen Alkohol hinzugesetzt hatte. Die Reaction ist daher folgende:

$C_4 H_5 O, NO_5 + 10 HS = C_4 H_6 S_2 + NH_3 + 6 HO + 8 S.$

Aether-Sulfoxyphosphorsäure.

Durch Zersetzung des Phosphor-Chlorschwefels von Serullas mit gewöhnlichem Alkohol, stellte Clocz*) diese Säure, die der Aetherphosphorsäure analog ist, dar. Ihre Formel ist: $PO_3 S_2, C_4 H_5 O, 2 HO$. Mit Holzgeist erhält man die analoge Methylverbindung.

Durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Strontian erhält man krystallisirte Salze. Die Formel des Barytsalzes ist: $PO_3 Cl_2, C_4 H_5 O, 2 BaO + HO$. Das Kali- und Natronsalz stellt man leicht durch Zersetzung des Phosphor-Chlorschwefels mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung dar. Die Salze lösen sich in Alkohol.

*) Compt. rend. XXIV. 389.

Acetal.

J. S. Stas *) giebt an bei der Darstellung des Acetals nach Döbereiner, dessen Formel nach Liebig **) $C_8 H_9 O_3$, ein Gemenge von Essigäther und einem andern Körper erhalten zu haben, den er Acetal nennt und das dem Methylal von Malaguti analog sey. Dieses Acetal soll man nach folgender Methode schnell, sicher und von constanter Zusammensetzung erhalten.

Man nimmt mit Salzsäure gewaschene und hierauf geglühte Bimssteinstücke, befeuchtet sie mit beinahe wasserfreiem Alkohol und bringt sie in einen Ballon von 40—50 Litre Rauminhalt. Der Ballon mufs einen kurzen, aber so weiten Hals haben, dafs man mit der Hand und dem Arm bequem durch kann. Auf die Stücke von Bimsstein legt man möglichst flache, mit einer dünnen Schichte von Platinschwarz bedeckte Glasgefäfse. Den Hals des Ballons bedeckt man mit einer abgeschliffenen Glasplatte und überläfst so das Ganze an einem Orte, dessen Temperatur wenigstens 20° beträgt, sich selbst, bis beinahe sämmtlicher Alkohol sich in Essigsäure verwandelt hat. Man bringt nun in den Ballon 1—2 Liter 50procentigen Alkohol, so dafs der Bimsstein nicht völlig davon bedeckt ist, verschliefst ihn von Neuem und überläfst ihn der nämlichen Temperatur wie früher. Nach 15—20 Tagen, innerhalb welcher man zuweilen der Luft Zutritt gestattet, ist die Flüssigkeit mehr oder weniger dickflüssig und zuletzt so wie Vitriolöl. Man giefst dann die Flüssigkeit aus und verdrängt sie durch 60procentigen Alkohol, bis man mehrere Liter Flüssigkeit hat, die man mit kohlensaurem Kali neutralisirt und hierauf mit Chlorcalcium sättigt. Man destillirt vorsichtig ¼ davon

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XIX. p. 146.

**) Diese Annalen Bd. V. S. 27.

ab und sättigt das Destillat mit geschmolzenem Chlorcalcium, wobei sich sogleich eine beträchtliche Menge einer sehr flüchtigen Flüssigkeit von erstickendem Geruch abscheidet. Diese nimmt man mit der Pipette ab, und bringt vorsichtig zur Salzlösung so lange Wasser, als sich noch eine ätherartige Flüssigkeit abscheidet. Bei gelindem Erwärmen destillirt aus der zurückbleibenden Chlorcalciumlösung noch eine geringe Menge derselben Flüssigkeit. Die so gewonnene Flüssigkeit ist, wie schon Liebig angiebt, ein Gemenge von Aldehyd, Essigäther, Alkohol und Acetal. Um letzteren Körper davon zu trennen, bringt man gepulvertes Chlorcalcium hinzu, so lange es noch feucht wird und gießt die Flüssigkeit davon ab in eine Retorte, welche in einem Wasserbade bei einer Temperatur erhalten wird, so daß kein Kochen stattfindet, bis das Destillat essigsaures Silberoxyd-Ammoniak nicht mehr reducirt. Die so von Aldehyd befreite Flüssigkeit wird mit einer sehr concentrirten Kalilauge zusammengebracht, wodurch der vorhandene Essigäther zerstört wird. Bei 50 Gramm Substanz und häufigem Umschütteln bedarf man doch 2—3 Tage, um die letzten Antheile von Essigäther zu zersetzen.

Man hat nun nur nöthig, das Acetal mit seinem gleichen Volum Wasser ein- oder zweimal zu waschen und es dann mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung zu bringen, um durch Destillation reines Acetal daraus zu erhalten.

Das so erhaltene Acetal besitzt folgende Eigenschaften: es ist eine farblose, ätherartige, leicht bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem angenehmem Geruch; sie hinterläßt einen deutlichen Nachgeschmack nach Haselnüssen. Spec. Gew. = 0,821 bei 22°,4, Siedepunct zwischen 104 und 106° C. bei 0,768 Meter Barometerstand, Wasser löst bei 25° etwa den 18. Theil seines Volums, bei höherer Temperatur weniger. Chlorcalcium und beinahe alle löslichen Salze scheiden es daraus ab. Aether und Alkohol lassen sich damit in jedem Verhältnisse mischen

und Chlorcalcium scheidet es aus letzterer Lösung erst nach Zusatz von Wasser ab. Bei Berührung mit *Platinschwarz* und Luft geht es sehr schnell zuerst in Aldehyd, dann in Essigsäure über. Dieselbe Wirkung hat *Salpetersäure* und letztere *Chromsäure*. Durch *salpetersaures Silberoxyd* und *Ammoniak* wird es bei keiner Temperatur verändert, ebensowenig durch kalte oder warme *Kalilauge*. Concentrirte *Schwefelsäure* löst es zuerst auf und schwärzt es dann. *Chlor* greift es an, indem Wasserstoff in demselben durch Chlor vertreten wird.

Die Zusammensetzung ist folgende :

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	6	61,01	60.72	60,92	60,74
Wasserstoff	7	11,85	11,99	11,98	11,98
Sauerstoff	2	27,14	27,29	27,10	27,28
		100,00	100,00	100,00	100,00.

St. verdoppelt obige Formel, weil sonst zu seiner Entstehung $1\frac{1}{2}$ Aeq. Alkohol mitgewirkt haben und nimmt dieselbe demnach an zu : $C_{12}\ H_{14}\ O_4$.

Die Dichtigkeit des Dampfes wurde im Mittel von drei Versuchen zu 4,14 gefunden. Die berechnete Dichte ist bei der Condensation auf 4 Volume = 4,08. Die Entstehungsweise des Acetals ergiebt sich aus der Gleichung :

$$3\ (C_4\ H_6\ O_2) - 2\ HO - H_2 = C_{12}\ H_{14}\ O_4,$$

und St. hält es für wahrscheinlich, dafs das Acetal ein einziges Molecül und nicht eine Verbindung von Aether und Aldehyd sey, was mit seinen Eigenschaften nicht übereinstimme :

$$\underbrace{C_{12}\ H_{14}\ O_4}_{\text{Acetal.}} = 2\ \underbrace{(C_4\ H_5\ O)}_{\text{Aether.}},\ \underbrace{C_4\ H_4\ O_2}_{\text{Aldehyd.}}.$$

Er giebt zuletzt noch an, dafs derselbe Körper sich bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol in beträchtlicher Menge bilde, wenn man dieselbe nämlich bei dem Puncte unterbricht, bei dem das Chlor anfängt Wasserstoff zu vertreten, was man daran erkennen kann, dafs sich derselbe dann auf Zusatz von Wasser

trübt. Die weitere Darstellung ist gerade wie die oben beschriebene.

Einwirkung des Jods auf xanthogensaures Kali und analoge Salze.

Zeise *) hatte schon früher gefunden, dafs beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von xanthogensaurem Kali mit gepulvertem Jod die Farbe letzteren Körpers verschwindet und Jodkalium und Schwefel sich abscheidet. Aus der Flüssigkeit läfst sich durch Destillation Aethyloxyd-Sulfocarbonat gewinnen. In einer späteren Mittheilung **) zeigte Zeise, dafs, wenn man das xanthogensaure Kali und den Alkohol durch die analogen Methylverbindungen ersetzt, dieselbe Reaction stattfindet und man auf diese Weise Methyloxyd-Sulfocarbonat gewinnen kann. Cahours ***) hat, ohne von den letzten Versuchen Zeise's Kenntnifs zu haben, dieselbe Zersetzung untersucht, aber dabei eine Entwickelung von Kohlenoxyd wahrgenommen und durch folgende Gleichung die Reaction dargestellt:

$$C_2 S_4 C_2 H_3 O, KO + J = CS_2, C_2 H_3 O + JK + S_2 + CO.$$

Bei den Versuchen Zeise's entwickelte sich nur zuweilen ein Gas, das durch Kalkwasser oder Kali absorbirt wurde und es blieb demnach ungewifs, was aus dem Kohlenstoff und Sauerstoff geworden, die sich im gebildeten Aether nicht befinden konnten. Desains †) theilt nun mit, dafs er diese Frage in folgender Weise gelöst habe. Ueberläfst man eine durch Zufügen von Jod zu einer alkoholischen Lösung von xanthogensaurem

*) Diese Annalen Bd. LIV. S. 304.

**) Diese Annalen. Bd. LXIII. S. 375.

***) Compt. rend. XXIII. p. 821.

†) Ann. de Chim. et de Phys. T. XX. p. 496.

Kali entfärbte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich schuppige Krystalle ab, die man durch Waschen mit Wasser von Jodkalium befreit. In der Wärme der Hand schmelzen dieselben zu einem gelben Oel, das einen starken, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Es enthält dieser Körper die Elemente des xanthogensauren Kali's weniger Kalium und seine Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden		
C_6	29,7	29,2	29,4	„
H_5	4,1	4,2	4,3	„
S_4	52,9	53,4	53,0	54,1
O_2	13,3	„	„	„

Dieselbe Substanz erhält man auch durch Zusatz von Jodtinctur zu einer wässerigen Lösung von xanthogensaurem Kali als weifsliches Pulver.

Das Jod entzieht demnach dem xanthogensauren Kali nur das Kalium und Desains vergleicht defshalb diese Reaction mit der des Jods auf unterschwefligsaures Natron. Er schliefst hieraus, dafs das entstehende Product ein neutraler Aether sey, der die Elemente von Aethyl und einer Säure $C_2 S_4 O$ enthalte. Diese Verbindung ist ziemlich unveränderlich; wenigstens kann man Salzsäure ohne Zersetzung von ihr abdestilliren. Von Schwefelsäure wird sie dagegen schon in der Kälte unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Läfst man Kali auf eine alkoholische Lösung dieses Körpers einwirken, so setzen sich zuweilen Schwefelkrystalle ab und die Flüssigkeit enthält xanthogensaures Kali, das sich auch, wie Zeise angiebt, aus dem Aethyloxyd-Sulfocarbonat auf gleiche Weise wiederherstellen läfst.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung des von Desains erhaltenen Körpers setzte sich Schwefel ab und beim Verdunsten blieben halb krystallinische Rinden, welche

aus einem Gemenge von zwei Körpern zu bestehen schienen und von Desains nicht genauer untersucht wurden.

Aus den Versuchen Zeise's liefs es sich voraussehen, dafs aus diesem Körper bei der Destillation Aethyloxyd-Sulfocarbonat entstehen müsse und in der That erhielt Desains bei dem Destilliren desselben bei 200—210° eine Flüssigkeit, welche bei der Analyse die Zusammensetzung des Aethyloxyd-Sulfocarbonats besafs. In der Retorte blieb Schwefel zurück und die bei der Destillation erhaltenen Gase bestanden gröfstentheils aus einem Gemenge von Kohlensäure und den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff oder Aether. Die Zersetzung läfst sich mithin durch die Gleichung darstellen :

$C_4\ S_8\ O_2,\ C_8\ H_{10}\ O_2 = 2(CS_2,\ C_4\ H_5\ O) + CS_2 + CO_2 + S_2.$

Man sieht aber, dafs auch statt Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure sich Kohlenoxyd und Schwefel bilden konnte und in der That erhielt Desains häufig geringe Mengen ersteren Gases.

Durch Einwirkung von Jod in Holzgeist gelöst auf eine wässerige Lösung des dem xanthogensauren Kali analogen Salzes der Methylreihe, stellte Desains die entsprechende Methylverbindung dar, und erhielt sie in Form öliger Tropfen. Die Zusammensetzung derselben wird durch die Formel : $C_2\ S_4\ O$, $C_2\ H_3\ O$ ausgedrückt :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	22,4	22,4	22,8
Wasserstoff	2,8	2,9	3,2.

Auch die der Amylreihe angehörenden correspondirenden Verbindungen stellte Desains dar. Beim Zusammenreiben von Kalihydrat mit Fuselöl in einem Mörser erhält man nach allmähligem Zusatz von Schwefelkohlenstoff die dem xanthogensauren Kali entsprechende Verbindung der Amylreihe und kann dieselbe unmittelbar nach Zusatz von etwas Wasser mit gepulvertem Jod behandeln. Der neue Körper sammelt sich schnell als gelbes,

riechendes Oel am Boden der Flüssigkeit an und läfst sich nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium durch die Formel: $C_2 S_4 O$, $C_{10} H_{11} O$ ausdrücken.

Die Analyse gab 44,0 pC. Kohlenstoff und 7,1 Wasserstoff, obige Formel fordert 44,1 Kohlenstoff und 6,7 Wasserstoff.

Die vollständige Analogie dieses Körpers mit den im Vorhergehenden beschriebenen zeigt sich auch bei der Einwirkung der Wärme. Erhitzt man ihn auf 187°, so geht eine bernsteingelbe Flüssigkeit von starkem ätherischen Geruch über, deren Formel durch CS_2, $C_{10} H_{11} O$ dargestellt wird. Die Analyse gab 55 pC. Kohlenstoff und 9,4 Wasserstoff; die Formel verlangt in 100 Thln. 56 Kohlenstoff und 9,4 Wasserstoff.

Zum Schlusse bemerkt Desains, dafs eine alkoholische Lösung von Jod von dem xanthogensauren Kali der Cetyloxydreihe ebenfalls zersetzt wird, wonach es wahrscheinlich, dafs hierbei analoge Producte entstehen.

Metacetonsäure und Buttersäure aus faulen Erbsen und Linsen.

Böhme *) theilt hierüber einige im Laborat zu Leipzig gewonnene Resultate mit: Die mit Wasser der Sonne ausgesetzten Erbsen und Linsen wurden, nachdem die Fäulnifs eingetreten war, von der Flüssigkeit getrennt und letztere mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Die aus Linsen erhaltenen Krystalle waren besonders regelmäfsig und schienen Segmente von Regulär-octaëdern zu seyn. Aus der abgedampften Mutterlauge zog Weingeist eine Spur eines amorphen Salzes. Die syrupdicke wässerige Mutterlauge trocknete

*) Journ. für pract. Chem. XLI. S. 278.

zu einer glasigen amorphen Masse ein. Die Krystalle besafsen nach 3maliger Krystallisation eine Zusammensetzung, die sich der des metacetonsauren *) Baryts nähert; sie besafsen aber immer noch den unverkennbarsten Geruch nach Buttersäure. Das Barytsalz wurde in Silbersalz verwandelt, das beim Umkrystallisiren reducirtes Silber ausschied und sich hierauf schwach braun von Farbe absetzte, wie diefs bei metacetonsaurem Silberoxyd der Fall ist. Die Analyse zeigte eine der des metacetonsauren Silberoxyds sehr nahe Zusammensetzung.

Das mit kohlensaurem Baryt gesättigte Destillat der Erbsen hinterliefs einen beinahe ganz in Weingeist löslichen Salzrückstand. Aus der Lösung krystallisirte ein Barytsalz in fettglänzenden Schuppen, welches die Reactionen der Buttersäure zeigte.

Auch hierbei trocknete die Mutterlauge zu einer glasigen Masse ein, welche analysirt wurde.

Metacetonsäure und Butteressigsäure identisch.

Es ist bekannt, dafs Gottlieb **) vor einigen Jahren durch Oxydation von Zucker mit Kalihydrat eine neue Säure darstellte, welche er Metacetonsäure nannte, weil er dieselbe auch durch Oxydation des Metacetons erhielt. Später fand Redtenbacher ***) dieselbe Säure unter den Gährungsproducten des Glycerins, sowie unter den Oxydationsproducten mehrerer Substanzen, z. B. der Oelsäure. Kolbe, sowie später Malaguti, Leblanc und Dumas erhielten dieselbe Säure durch Behandlung des Cyanäthyls mit Kalihydrat.

---

*) Oder butteressigsauren Baryts.

**) Diese Annalen. Bd. LII. S. 121.

***) Ebendaselbst. Bd. LIX. S. 41.

Andererseits hatte Nöllner *) unter den bei der Fäulnifs unreinen weinsauren Kalks entstehenden Producten eine eigenthümliche Säure gefunden, welche er Pseudoessigsäure nannte. Sie wurde von Nicklès **) untersucht und es zeigte sich, dafs sie die Zusammensetzung der Metacetonsäure hatte; aber sie schien in manchen Eigenschaften von dieser abzuweichen und Nicklès hielt sie daher für eine eigenthümliche Säure und nannte sie Butter-Essigsäure.

Durch Vergleichung der aus Cyanäthyl dargestellten Metacetonsäure und der sogenannten Butter-Essigsäure sind nun Dumas, Malaguti und Leblanc ***) zu der Ueberzeugung gelangt, dafs beide Säuren identisch sind. Sie stützen sich dabei auf folgende Gründe.

Beide Säuren haben gleiche Zusammensetzung (C_6 H_6 O_4).

Sie besitzen denselben Geruch und gleiches Aussehen, sie krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur in der Essigsäure ähnlichen Blättchen. Sie sind beide in Wasser in jedem Verhältnifs löslich; durch Phosphorsäure oder Chlorcalcium werden sie daraus als ölartige Schichte abgeschieden. Beide sieden gegen 140°. Sie erzeugen beide bei der Destillation mit arseniger Säure den Geruch nach Alkarsin. Ihre Silbersalze besitzen gleiches Aussehen und gleiche Zusammensetzung. Die Barytsalze beider Säuren krystallisiren in demselben Krystallsystem und die durch Messung gefundenen Winkel stimmen an beiderlei Krystallen überein. Da diese Säure die erste der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$ ist, welche aus ihrer Lösung in der Form einer öligen Schichte erhalten werden kann, sowie die erste dieser Säuren, welche fettartig anzufühlende Salze liefert, so schlagen Dumas, Malaguti und Leblanc vor, dieselbe *Propionsäure* zu nennen.

---

*) Diese Annalen. Bd. XXXVIII. S. 299.

**) Ebendaselbst. Bd. LXI. S. 343.

***) Compt. rend. XXV. p. 781.

Hiermit ist die Identität beider Säuren indessen noch nicht vollständig dargethan und es bleibt namentlich die von Nicklés beobachtete leichte Zersetzbarkeit *) der Säure aus unreinem Weinstein, in Essigsäure und Buttersäure und die so leicht eintritt, dafs Berzelius **) die Existenz der Säure leugnete und sie für ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure erklärte, noch im Widerspruch, da bis jetzt diese Eigenschaft an der Metacetonsäure noch nicht beobachtet wurde.

Nitrometacetonsäure; neue Darstellung der Nitrile.

Vor einigen Jahren hat Chancel unter dem Namen *Nitrobuttersäure* einen Körper beschrieben, den er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron erhalten hatte. Laurent und Chancel ***) geben nun an, bei Wiederholung der Versuche gefunden zu haben, dafs die frühere Formel falsch ist und sie stellen nun die Formel †) : $C_8 H_4 NO_7 MO$ für die Salze der

*) Diese Annalen. Bd. LXI. S. 343.

**) Jahresbericht 1843.

***) Compt. rend. XXV. p. 883.

†) In den Compt. rend. XXV. p. 883 findet sich die Formel : „$C_{12} H_8 N_2 M_2 O_8$ ($C = 75$, $H = 6{,}25$, Oxyde = $M_2 O$)"; weiter unten aber $C_{12} H_{12} + O_4$ als die Formel der Metacetonsäure und zuletzt die Formeln der Salze : Kalisalz $C_8 H_4 XK, O_2 + H_2 O$, worin $X = \frac{1}{2} N_2 O_4$. Letztere Formel ist nach der Schreibart Gerhardt's. Offenbar ist indessen C_8 statt C_{12} zu lesen, da die Formel der Metacetonsäure $C_8 H_4 O_4$ ($C = 75$, $H = 12{,}5$). Durch die vollkommen überflüssige und bei Anwendung von nur ganzen Zahlen unzureichende Schreibart Gerhardt's ist man jetzt soweit gekommen, dafs man in den französischen Publicationen von der Formel aus, niemals auf den Körper schliefsen kann, der damit gemeint oder dessen Zusammensetzung damit ausgedrückt ist. So findet man, um nur ein Beispiel zu erwähnen, die Formel der Essigsäure in *demselben* französischen Journal: $C_4 H_4 O_4$; $C_8 H_8 O_4$, $C_2 H_4 O_2$ geschrieben und man kann wohl hieraus auf die stattfindende grofse Verwirrung schliefsen.

Nitrobuttersäure auf. Diese sind gelb, krystallisirbar und detoniren leicht bei gelindem Erwärmen. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs sie Untersalpetersäure enthalten und ersetzt man das Aeq. Untersalpetersäure durch 1 Aeq. Wasserstoff, so gelangt man zur Formel: $C_6 H_5 O_3 + MO$, welche den metacetonsauren Salzen angehört. L. u. Ch. nennen daher die Säure *Nitrometacetonsäure.* Die Zusammensetzung ihrer Salze ist:

Kalisalz:	$C_6 (H_4 NO_4) O_3$, $KO + 2$ aq.	isomorph
Ammoniaksalz:	$C_6 (H_4 NO_4) O_3, NH_4 O + 2$ aq.	isomorph
Silbersalz:	$C_6 (H_4 NO_4) O_3$, $AgO + 2$ aq.	krystallisirt.
Silbersalz:	$C_6 (H_4 NO_4) O_3$, $AgO + Ag HO_2$	Niederschlag.

Das Kalisalz verliert sein Wasser bei 140° und detonirt 2 oder 3 Grade darüber. Das Ammoniaksalz kann ohne Detonation sublimirt werden; durch Schwefelwasserstoff wird es schnell zersetzt, wobei sich Schwefel abscheidet und neue Producte entstehen.

Leitet man Butyramid in Dampfform über glühendes Barythydrat, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die von concentrirter Kalilauge beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak aufgenommen wird. Die Analyse führte zu der Formel: $C_8 H_7 N$, es ist demnach Butyronitril. L. u. Ch. glauben, dafs sich diese Darstellungsweise von Nitrilen auch auf andere Amide anwenden lasse. Beim Erhitzen von benzoësaurem Ammoniak mit Baryt fand ein heftiges Erglühen statt und es destillirte beinahe reines Benzin.

Ueber Amide und Nitrile.

Dumas *) theilt die Beobachtung mit, dafs durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf krystallisirtes essig-

*) Compt. rend. XXV. p. 383.

saures Ammoniak eine Flüssigkeit erhalten wird, deren Zusammensetzung die Formel: $C_4 H_3 N$ ausdrückt, und welche demnach *Acetonitril* genannt werden kann.

Dieselbe siedet bei 77°, mischt sich in jedem Verhältnifs mit Wasser und zerfällt bei der Behandlung mit kochender Kalilauge in Ammoniak, das entweicht und in Essigsäure, die sich mit Kali verbindet. Chromsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf diese Substanz.

Beim Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Kalium in der Kälte entsteht eine heftige Einwirkung; es bildet sich Cyankalium unter Entwickelung eines brennbaren Gases, das aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoff und freiem Wasserstoff besteht. Folgende Gleichungen erklären diese Reactionen:

Zersetzung mit Kalihydrat:

$$C_4 H_3 N + KO + 3 HO = C_4 H_3 O_3, KO + NH_3.$$

Zersetzung mit Kalium:

$$C_4 H_3 N + K = C_2 N + C_2 H_2 + H.$$

Letztere Reaction zeigt, dafs Acetonitril auch als *Cyanmethyl* betrachtet werden kann und in der That besitzt es, wie Dumas, Malaguti und Leblanc in einer folgenden Notiz *) mittheilen, alle physikalischen und chemischen Eigenschaften letzteren Körpers. D., M. und L. stellten das Cyanmethyl durch Behandlung von schwefelsaurem Methyloxyd mit Cyankalium dar, wobei das erste Destillat mit Cyanammonium und ameisensaurem Ammoniak verunreinigt ist, die man durch Destillation zuerst über Quecksilberoxyd und hierauf über Phosphorsäure entfernt. Durch Behandlung mit Kalilauge liefert es unter Entwickelung von Ammoniak essigsaures Kali.

Chloressigsaures Ammoniak verhält sich bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure analog dem essigsauren Ammoniak. Es entsteht eine Flüssigkeit von 1,444 spec. Gew., die

*) Compt. rend. XXV. p. 473.

bei 81° siedet und deren Zusammensetzung die Formel: C_4 Cl_3 N ausdrückt, wonach es *Chloracetonitril* genannt werden kann. Kalihydrat zerlegt es unter Bildung von Chloressigsäure und Ammoniak. Da diese Nitrile C_{2n} H_{2n-1} N identisch sind mit den Cyanverbindungen C_2 N, $C_{2(n-1)}$ H_{2n-1}, so liefs sich erwarten, dafs das Cyanäthyl und Metacetonitril ein Körper ist und dafs mithin durch Behandlung des Cyanäthyls mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung metacetonsaures Kali entstehe. Kolbe hat diese neue Bildungsweise der Metacetonsäure schon vor einiger Zeit entdeckt; D., M. und L. haben dieselbe ebenfalls gefunden. Sie bemerken, dafs die zuletzt übergehenden Theile der aus dem metacetonsauren Kali durch syrupartige Phosphorsäure dargestellten Metacetonsäure krystallisiren und bei gewöhnlicher Temperatur fest bleiben. Die Identität mit der Metacetonsäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt. Der Metaceton-Aether verwandelt sich, in Berührung mit Ammoniak, schnell in *Metacetamid*. Dasselbe verliert durch wasserfreie Phosphorsäure leicht sämmtlichen Sauerstoff in der Form von Wasser und geht wieder in Cyanäthyl (Metacetonitril) über.

Acetamid erhält man nach D., L. und M. leicht durch Behandlung von Essigäther mit flüssigem Ammoniak. Es besitzt einen erfrischenden, schwach süfsen Geschmack. Es ist fest, weifs, zerfliefslich, krystallinisch, schmilzt bei 78°, siedet bei 221°. Seine Formel: C_4 H_5 NO_2. Mit wasserfreier Phosphorsäure liefert es leicht und reichlich Acetonitril.

Butyramid geht durch wasserfreie Phosphorsäure leicht in Butyronitril C_8 H_7 N über. Letzteres stellt eine ölartige Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch dar. Spec. Gew. 0,795 bei 12,5; Siedepunct 118,5. Mit Kalium giebt es Cyankalium; es entweicht Wasserstoff und ein neuer Kohlenwasserstoff.

Valeramid giebt bei Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure, ebenso wie baldriansaures Ammoniak, Valeronitril, das

zuerst von Schlieper durch Oxydation des Leims mittelst Chromsäure dargestellt wurde. Das Valeronitril giebt mit Kalium Cyankalium; es entweicht Wasserstoff und Kohlenwasserstoff. Mit Kali zerfällt es, wie Schlieper bemerkt, in valeriansaures Kali und Ammoniak.

Folgende Gleichungen stellen die bei der Zersetzung der Ammoniaksalze stattfindende Reaction dar, von der sich die Zersetzung der Amide nur durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasser unterscheidet:

Oxalsaures Ammoniak: $C_2 O_3, NH_4 O - 4 HO = C_2 N$.
Ameisens. Ammoniak: $C_2 HO_3, NH_4 O - 4 HO = C_2 N, H$.
Essigs. Ammoniak: $C_4 H_3 O_3, NH_4 O - 4 HO = C_2 N, C_2 H_3$.
Metacetons. Ammoniak: $C_6 H_5 O_3, NH_4 O - 4 HO = C_2 N, C_4 H_5$.
Butters. Ammoniak: $C_8 H_7 O_3, NH_4 O - 4 HO = C_2 N, C_6 H_7$.
Baldrians. Ammoniak: $C_{10} H_9 O_3, NH_4 O - 4 HO = C_2 N, C_8 H_9$.

Einwirkung des Kaliums auf die Amide. Bei wenig erhöhter Temperatur bildet sich hierbei Cyankalium und es entweicht Gas. Wendet man z. B. Acetamid an, so erhält man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff. Auf ähnliche Art verhalten sich Metacetamid, Butyramid und Valeramid. Dagegen geben Benzamid und Cuminamid bei dem Schmelzpuncte des Kaliums kein Cyankalium, und die von Wöhler und Liebig beobachtete Bildung von Cyankalium mufs auf einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung beruhen.

In einer folgenden Notiz *) bemerken M., D. und L., dafs durch Erhitzen der Aether mit wässerigem Ammoniak in verschlossenen Röhren über 100° sie sich leicht in Amide verwandeln. Besonders leicht soll diese Umwandlung mit Benzoëäther stattfinden.

*) Compt. rend. XXV. p. 734.

Kartoffelfuselöl.

Die Verbindungen des Amyloxyds sind gröfstentheils von Dumas, Stafs, Cahours und Balard untersucht worden; aus einer neuerdings von Rieckher *) veröffentlichten Abhandlung über diesen Gegenstand entnehmen wir Folgendes:

Amyloxyd (Amyläther). Balard versuchte vergeblich diesen Körper aus Kartoffelfuselöl durch Behandlung mit verschiedenen Säuren darzustellen. Vermischt man Schwefelsäure und Fuselöl, so scheidet sich sogleich eine Substanz in geringer Menge ab; beim Erwärmen tritt, wenig über 100°, schweflige Säure auf und es bleibt zuletzt ein pechschwarzer Rückstand. Das Destillat besafs, nach Entfernung der schwefligen Säure durch Schütteln mit doppelt-chromsaurem Kali und Trocknen über Chlorcalcium, eine Zusammensetzung, die es als ein Gemenge von Amyloxyd mit Fuselöl auswies. Beim Zusammenbringen desselben mit concentrirter Schwefelsäure löste es sich theilweise darin auf, während ein anderer Theil als leichtere Schichte oben aufschwamm. Letztere wurde entfernt und das in Schwefelsäure gelöste durch Zusatz von Wasser gefällt, entsäuert und getrocknet. Die Flüssigkeit wurde einer fractionirten Destillation unterworfen und das bei 175—183° übergehende analysirt. Die Zusammensetzung derselben ist:

	berechnet	gefunden	
C_{10} **)	76,17	76,10	76,08
H_{11}	13,78	13,82	»
O	10,05	»	»
	100,00.		

Das specifische Gewicht dieser Verbindung ist 0,779 bei 22°, die Dampfdichte wurde nicht bestimmt. Der hohe Siedepunct

*) Jahrbuch für pract. Pharm. XIV 1.

**) C = 75,85.

dieses Körpers zeigt indessen, dafs er nicht in demselben Verhältnifs zu Amylalkohol stehen kann, wie der Aether zum Alkohol. Bekanntlich erhielt Balard durch Erhitzen von Amylchlorür mit einer alkoholischen Kalilösung eine bei 111—112° siedende Flüssigkeit, die er als Amyläther beschreibt.

Salpetrigsaures Amyloxyd erhielt R. durch Einleiten von salpetriger Säure in Fuselöl und Erwärmen im Wasserbade. Die Verbindung siedete bei 91°; specifisches Gewicht 0,877. Formel $C_{10}\ H_{11}\ O,\ NO_3$. Durch trocknes Aetzkali wird sie nur langsam zerlegt; schneller durch eine weingeistige Kalilösung; nach kurzer Zeit läfst sich salpetrigsaures Kali nachweisen. Tropfenweise zu geschmolzenem Kalihydrat gebracht, bildet sich baldriansaures Kali. Durch Bleihyperoxyd erhält man beim Erwärmen salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd und Fuselöl.

Salpetersaures Amyloxyd. 1 Vol. (?) Fuselöl, 2 Vol. reine Salpetersäure und 20 bis 30 Gran Harnstoff, oder auch salpetersaures Ammoniak, werden behutsam destillirt. Die entwässerte und entsäuerte Flüssigkeit kochte bei 137°; spec. Gew. 0,902. Zusammensetzung $C_{10}\ H_{11}\ O,\ NO_5$.

	berechnet	gefunden	
C_{10}	45,34	45,00	45,26
H_{11}	8,20	8,45	8,52
N	10,58	»	»
O_6	35,88	»	»

Benzoësaures Amyloxyd. 1 Thl. Fuselöl, 2 Thle. Schwefelsäure, mit benzoësaurem Kali destillirt, geben eine zwischen 252—254° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, deren Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden		
C_{24}	75,21	75,39	75,62	75,27
H_{16}	8,20	8,40	8,53	8,59
O_4	26,59	»		

Aus dieser Verbindung, sowie aus oxalsaurem und essigsaurem Amyloxyd, stellte R. durch Zersetzung mit Kalilauge wieder Fuselöl dar, das er der Analyse unterwarf.

Cyanursaures Amyloxyd. Durch Einleiten von Cyansäure in Fuselöl erhalten und durch Umkrystallisation gereinigt, gab es bei der Analyse 18,78 — 18,37 pC. Stickstoff, woraus sich die Formel 2 ($Cy_3 O_3$) + 3 ($C_{10} H_{11} O$) + 3 HO ableiten läfst, die 18,18 pC. Stickstoff erlangt. Schlieper *) fand durch die vollständige Analyse des bei 100° getrockneten cyanursauren Amyloxyds die Formel 2 ($Cy_3 O_3$), 3 Ayl O, 9 aq., wonach derselbe 16,1 pC. Stickstoff enthält. Ob diefs zwei verschiedene Verbindungen sind, oder ob der Unterschied in einer Verschiedenheit der beim Trocknen angewandten Temperatur beruht, läfst sich nach den vorhandenen Angaben nicht entscheiden. Endlich stellte R. noch Amylchlorür durch Einleiten von Salzsäure in Fuselöl dar und fand in dem bei 102° siedenden Product 22,85 und 33,26 pC. Chlor.

Darstellung der Baldriansäure.

T. und H. Smith **) wenden zur Darstellung der Baldriansäure folgende Methode an: Man kocht 3—4 Stunden lang Baldrianwurzel mit ihrem gleichen Volum Wasser und setzt auf das Pfund Wurzeln 1 Unze kohlensaures Natron zu. Das verdampfende Wasser wird ersetzt, die Flüssigkeit abgeseiht, der Rückstand ausgepreſst und einige Zeit mit derselben Menge Wassers gekocht, was man hierauf zum dritten Mal wiederholt. Die vermischten wässerigen Lösungen werden mit 3,6 Drachmen concentrirter Schwefelsäure auf das Pfund Wurzeln versetzt und

*) Diese Annalen. Bd. LIX. S. 23.

**) Journ. de Pharm. T. XI. p. 16.

destillirt. Nachdem etwa ¾ der Flüssigkeit übergegangen ist, neutralisirt man das Destillat mit kohlensaurem Natron und erhält dann nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Eindampfen und Zersetzen der concentrirten Lösung mit Schwefelsäure, die Baldriansäure. T. und S. Smith geben an, dafs man nach dieser Methode nicht nur mehr Baldriansäure aus den Wurzeln erhält, als durch blofse Destillation mit Wasser, sondern dafs die Operation auch in kürzerer Zeit beendigt ist. Aus 1 Pfd. Wurzeln erhielten sie 4 Scrupel Baldriansäure.

Zersetzung der Valeriansäure durch den elektrischen Strom.

Kolbe *) theilt hierüber vorläufig folgende Resultate mit. Läfst man den voltaischen Strom, erzeugt durch 6 Paare einer Kohlen-Zinkbatterie auf eine gesättigte Lösung von neutralem valeriansaurem Kali in der Kälte wirken, indem zwei Platinplatten die Elektroden bilden, so entwickeln sich sogleich an beiden Gasblasen. Das Gas besteht aus Wasserstoff, Kohlensäure und einem neuen Kohlenwasserstoff, enthält aber, so lange die Lösung noch nicht zu verdünnt ist, keine Spur von Sauerstoffgas. Gleichzeitig scheidet sich auf der Oberfläche eine ölartige Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch ab, und die alkalische Lösung enthält zuletzt hauptsächlich kohlensaures und doppeltkohlensaures Kali.

Das neutrale Oel ist ein Gemenge von zwei Substanzen, deren eine Sauerstoff enthält, während die andere davon frei ist. Durch eine alkoholische Kalilösung wird erstere zersetzt und letztere, welche nicht davon angegriffen wird, kann mittelst Wasser davon getrennt werden. In reinem Zustande ist dieselbe ein

*) Phil. Mag. 3. Ser. V. 31. p. 348.

leichtes, farbloses, ätherisches Oel, das einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether; es siedet bei 108° C. ohne Zersetzung: seine Zusammensetzung ist $C_8 H_9$. Sauerstoff und Jod sind ohne Wirkung darauf, Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure aber bilden Substitutionsproducte.

Das Sauerstoff enthaltende Oel, das damit gemischt war, konnte noch nicht rein erhalten werden; es scheint aber wahrscheinlich eine Verbindung von Valeriansäure mit dem Oxyd des obigen Kohlenwasserstoffs zu seyn. Die alkoholische Kalilösung, womit es zersetzt wurde, enthält hierauf viel valeriansaures Kali, der geringen Menge der vorhandenen Substanz wegen konnte der Alkohol $C_8 H_{10} O_2$, der sich gleichzeitig gebildet haben mufste, nicht erhalten werden.

Der gasförmige Kohlenwasserstoff, der sich zugleich mit dem Wasserstoffgas entwickelt, ist ein dem ölbildenden Gas analoger Körper; er ist durch einen eigenthümlichen ätherischen Geruch characterisirt; sein spec. Gewicht ist das Doppelte des ölbildenden Gases. Er vereinigt sich selbst im Dunkeln mit Chlor und giebt eine schwere ölartige Flüssigkeit von grofser Aehnlichkeit mit Chlorelayl, die gewöhnlich aus einer Mischung verschiedener Substitutionsproducte besteht. Seine rationelle Formel ist $C_8 H_8$. Die Veränderung, welche die Valeriansäure nach dem Vorhergehenden erleidet, läfst sich einfach erklären, wenn man sie als eine gepaarte Verbindung von $C_8 H_9$ mit Oxalsäure betrachtet. Letztere Säure wird durch Zutreten von 1 Atom Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt; ein anderer Theil des Sauerstoffs verbindet sich aber mit dem Kohlenwasserstoff und bildet ein Oxyd, das mit unzersetzter Valeriansäure sich vereinigt und einen Aether $C_8 H_9 O + C_{10} H_9 O_3$ bildet.

Ein zweiter Theil des Radikals wird wahrscheinlich im Bildungsmoment in Wasserstoff und $C_8 H_8$ zersetzt. Letztere Annahme wird dadurch noch wahrscheinlich, dafs bei Erhöhung

der Temperatur der Salzlösung die Bildung des ölartigen Körpers nicht stattfindet.

Buttersäure und Essigsäure werden auf ähnliche Weise wie die Valeriansäure zersetzt; die Producte der Essigsäure sind sämmtlich gasförmig und scheinen Methyloxyd zu enthalten. Buttersäure giebt aufserdem ein flüchtiges Oel $C_6 H_7$.

Fette Säuren der Cocusbutter.

Bromeis hat früher durch Verseifen der Cocusbutter und wiederholtes Umkrystallisiren der durch Säuren ausgeschiedenen fetten Säure aus Alkohol die *Cocinsäure* erhalten, deren Schmelzpunct 35° und deren Formel er aus der Analyse des Silbersalzes zu $C_{27} H_{27} O_4$ *) fand.

Dieser Formel zufolge würde die Cocinsäure in der Reihe der fetten Säuren zwischen die Myristinsäure und die Laurinsäure zu stehen kommen, womit aber ihr Schmelzpunct nicht übereinstimmt. Saint-Evre **) hat sich defshalb aufs Neue mit der Untersuchung der Säure beschäftigt und indem er das Bleisalz mit Aether behandelte, konnte er das ölsaure Bleioxyd vollständig entfernen. Das rückständige cocinsaure Bleioxyd wurde mit Weinsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure in Weingeist umkrystallisirt. Sie besitzt dann folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 34,7°; ist geruchlos; längere Zeit im Schmelzen erhalten und dann in den luftleeren Raum gebracht, gesteht sie zu einer farblosen, harten und brüchigen Masse. Sie ist, aber nur in einem Gasstrom, flüchtig. Aus 600 Gr. Cocusbutter konnte S.-E. nur 7 bis 8 Grm. reine Säure erhalten.

*) Bromeis' Resultate stimmen, berechnet nach C = 75, sämmtlich sehr gut mit der Formel : $C_{26} H_{26} O_4$ überein.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 95.

Ihre Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden		
C_{22}	70,96	70,97	70,88	70,90
H_{22}	11,82	11,88	11,88	11,89
O_4	17,22	17,15	17,24	17,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Formel wurde durch die Zusammensetzung des Aethers und des Silbersalzes bestätigt; die Formel des letzteren ist : C_{22} H_{21} O_3, AgO. Es wurde durch doppelte Zersetzung der alkoholischen Lösungen dargestellt; es ist löslich in Aether, nur wenig in Alkohol. Es schmilzt bei 55° und wird bei der Fällung in weifsen, schneeförmigen Flocken erhalten. S.-E. versuchte das Cocinon durch Destillation des Kalksalzes zu erhalten. Letzteres hinterläfst dabei wenig Kohle und giebt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Kochen zu zersetzen scheint. Diese Flüssigkeit gab 79,73 pC. Kohlenstoff und 12,90 pC. Wasserstoff. Die Formel : C_{21} H_{21} O verlangt 80,12 pC. Kohlenstoff und 13,54 pC. Wasserstoff.

Behenöl.

Das von einem Baume (Guilandina Moringa Lin., Moringa oleifera Lam.), der auf den westindischen Inseln jetzt sehr häufig angebaut wird, stammende Oel läfst sich wie Olivenöl anwenden. Sein spec. Gew. ist 0,912; es ist weifs, sehr schwach gelb, in der Sommerwärme flüssig, im Winter fest. Es ist ganz geruchlos und wird erst nach langer Zeit ranzig. A. Völcker *) hat dasselbe einer chemischen Untersuchung unterworfen. Er verseifte das Oel mit Kali, was vollständig erst nach langem

*) Scheik. Onderz. 3 Deel, 5 Stuck, p. 545.

Kochen mit concentrirter Kalilauge geschieht, und zersetzte die Seife mit Salzsäure. Durch Auspressen zwischen Fliefspapier wurden die flüssigen von den festen Säuren getrennt. Letztere wurden in heifsem Weingeist aufgelöst und die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle nochmals gepreſst. Beim Auflösen in Weingeist bleibt gewöhnlich eine geringe Menge einer bei 83° schmelzenden Säure zurück. Diese Substanz gab bei einer Analyse 81,63 pC. Kohlenstoff und 13,86 pC. Wasserstoff.

Nach Abscheidung dieser Substanz wurde die Hauptmasse der Säuren durch Umkrystalliren aus starkem Alkohol gereinigt und die zuerst anschiefsenden von den späteren getrennt. Durch 6—8malige Wiederholung wurden zwei Substanzen von constantem Schmelzpunct erhalten; die eine schmolz bei 76°, die andere bei 59—60°.

Die bei 76° schmelzende *Säure* nennt Völcker Behensäure; sie erstarrte zu pulverisirbaren, der Stearinsäure ähnlichen Nadeln. Ihre Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden			
C_{42} *)	77,35	77,68	77,76	77,89	77,68
H_{42}	12,84	12,65	12,92	13,01	12,46
O_4	9,81	9,67	9,32	9,10	9,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds dargestellte *Bleisalz* hat folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
C_{42}	58,84	58,73	58,30
H_{41}	9,54	9,49	9,51
O_8	5,57	5,92	6,03
PbO	26,05	25,86	26,16
	100,00	100,00	100,00.

*) C = 75,12.

Das *Natronsalz* erstarrt aus der weingeistigen Lösung zu einer Gallerte, welche auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wird, sondern erst nach dem Verdünnen mit mehr Weingeist.

	berechnet	gefunden	
C_{42}	72,43	71,95	72,30
H_{41}	11,74	11,88	11,68
O_3	6,88	7,95	7,36
NaO	8,95	8,62	8,66
	100,00	100,00	100,00.

Das Barytsalz ist in seinen physikalischen Eigenschaften von dem stearinsauren Baryt nicht zu unterscheiden.

Es wurde durch Fällen einer weingeistigen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium dargestellt; seine Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden
C_{42}	64,12	64,84
H_{41}	10,40	10,45
O_3	6,07	6,00
BaO	19,41	18,71
	100,00	100,00.

Der Aether dieser Säure wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Noch ehe die Flüssigkeit vollkommen mit Salzsäure gesättigt war, schieden sich einige Krystalle des gebildeten Aethers ab. Durch Schütteln mit warmem Wasser wurde die Salzsäure vollständig entfernt. Man erhält so ein schönes, halbdurchsichtiges, geruchloses, ungefärbtes, krystallinisches Product, das bei 48—49° schmilzt. Seine Zusammensetzung ist;

	berechnet	gefunden
C_{46}	78,01	78,61
H_{46}	12,96	12,98
O_4	9,03	8,41
	100,00	100,00.

Aufser der Behensäure war, wie früher erwähnt, noch eine andere feste Säure vorhanden, deren Schmelzpunct bei 59—60° lag. Sie besafs alle Eigenschaften der Margarinsäure und die Analyse ergab auch die Zusammensetzung dieser Säure:

	berechnet	gefunden	
C_{34}	75,60	75,36	75,52
H_{34}	12,56	12,89	12,68
O_4	11,84	11,75	11,80
	100,00	100,00	100,00.

Es wurde noch das Bleisalz dargestellt, das ebenfalls die Zusammensetzung des margarinsauren Bleioxyds besafs:

	berechnet	gefunden	
C_{34}	54,81	54,61	54,66
H_{33}	8,84	8,84	8,91
O_3	6,42	6,97	6,85
PbO	29,93	29,58	29,58
	100,00	100,00	100,00.

Die Säuren des Behenöls wurden ferner mit Bleioxyd verseift, das ölsaure Bleioxyd wurde mit Aether ausgezogen, mit Salzsäure zersetzt und so die Oelsäure als schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten. Wie bekannt, läfst sich auf diese Art die Oelsäure nicht rein darstellen und Völcker stellte daher diese Säure nach dem Verfahren von Gottlieb *) dar, doch gelang es ihm nicht, sie frei von saurer Reaction zu erhalten. Sie besafs dagegen dieselbe Zusammensetzung, wie die von Gottlieb analysirte Säure:

	berechnet	gefunden		
C_{36}	76,64	76,50	76,12	76,25
H_{34}	12,02	12,14	12,20	12,08
O_4	11,34	11,36	11,68	11,67
	100,00	100,00	100,00	100,00.

*) Diese Ann. Bd. LVII. S. 52.

Es wurde die Zusammensetzung ferner noch durch die Analyse des Barytsalzes constatirt.

Es besteht hiernach das Behenöl aus Margarin, Oleïn und einem Fette, das beim Verseifen eine eigenthümliche Säure liefert, die mit der Stearinsäure grofse Aehnlichkeit hat.

Es ist früher*) mitgetheilt worden, dafs Walter in einem anderen (?) Behenöl Stearinsäure, Margarinsäure und zwei andere Säuren gefunden hat, von denen er die eine Behensäure, die andere Moringasäure nennt. Die Formel der ersteren ist: $C_{30} H_{30} O_4$, ihr Schmelzpunct 53°; die der Moringasäure : $C_{30} H_{28} O_4$.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Dr. *Völcker.*

Die Formel der Behensäure, welche Hr. Völcker annimmt, nämlich: $C_{42} H_{42} O_4$, scheint aus der Analyse des Bleisalzes abgeleitet zu seyn und hiernach hätten sowohl alle übrigen Verbindungen der Säure, als auch das Hydrat derselben einen nicht unbeträchtlichen Ueberschufs an Kohlenstoff oder einen beträchtlichen Verlust an Basis bei der Analyse ergeben. Es ist aber bekannt, dafs das Bleisalz sich nicht gut zur Feststellung einer Formel von so hohem Atomgewicht eignet, wegen der grofsen Neigung des Bleioxyds, basische Salze zu bilden. Die von Hrn. Völcker angewandte Methode der Bleibestimmung — als Bleioxyd und metallisches Blei nach dem Verbrennen des Salzes — giebt ferner nicht genügend genaue Resultate, im Falle wie hier Differenzen von ½ Procent schon zu einer andern Formel führen können. In der That zeigt es sich, dafs die Resultate der Analysen, mit Ausnahme der des Bleisalzes, besser mit der Formel: $C_{44} H_{44} O_4$ übereinstimmen, welche ich aus diesem Grunde für die richtige halte.

---

*) Diese Annalen. Bd. LX. S. 271.

	Säurehydrat berechnet		*Barytsalz* berechnet		*Natronsalz* berechnet
C_{44} *)	77,69	C_{44}	64,85	C_{44}	72,94
H_{44}	12,90	H_{43}	10,53	H_{43}	11,84
O_4	9,41	O_3	5,88	O_3	6,62
	100,00	BaO	18,74	NaO	8,60
			100,00		100,00.

	Aether berechnet
C_{48}	78,31
H_{48}	13,00
O_4	8,69
	100,00.

Das Bleisalz sollte hiernach nur 25,2 pC. Bleioxyd enthalten; Völcker fand 25,8 und 26,1 pC.

Am besten stimmt das Barytsalz mit oben berechneter Zusammensetzung und dieses Salz eignet sich bekanntlich am besten zur Aufstellung der Formel. A. Strecker.

Schleimsäure und Salze derselben.

Man verdankt Berzelius und Malaguti die Kenntnifs von der Zusammensetzung der Schleimsäure. Ersterer stellte für sie die Formel: $C_6 H_5 O_8$ auf und für die Bleiverbindung: $C_6 H_5 O_8$, PbO, wonach die Schleimsäure wasserfrei wäre. Malaguti indessen fand durch die Analyse des Aethers und der Silberverbindung, dafs sie, wie die meisten der organischen Säuren, ein Hydrat ist.

Liebig **) machte es wahrscheinlich, dafs die Schleimsäure eine zweibasische Säure ist; doch war bis jetzt unsere Kenntnifs ihrer Salze zu gering, um diesen Punct feststellen zu

*) C = 75,12; H = 12,48.

**) Diese Ann. Bd. XXVI. S. 160.

können. R. Hagen *) hat nun durch eine Untersuchung der schleimsauren Salze noch mehr Beweise von der zweibasischen Natur dieser Säure geliefert.

Er stellte die Schleimsäure aus Milchzucker und Salpetersäure, in verschiedenen Verhältnissen vermischt, dar und fand dabei:

1) dafs hierbei jedesmal Kleesäure als Nebenproduct auftritt, und zwar vorzugsweise als directes Oxydationsproduct, und nur in geringer Quantität als Oxydationsproduct der Schleimsäure;

2) dafs man bei Anwendung einer mäfsig concentrirten Salpetersäure ein Maximum von Schleimsäure erhält (4 Thle. Säure von 1,35 spec. Gew. und 1 Thl. Wasser);

3) dafs bei der Anwendung einer sehr verdünnten Salpetersäure (1 Thl. Säure von 1,35 spec. Gew. u. 4 Thle. Wasser) fast ausschliefslich Kleesäure gebildet wird.

Im günstigsten Falle erhielt Hagen 35,9 pC. Schleimsäure; da nun in 100 Thln. Milchzucker 40 Thle. Kohlenstoff enthalten sind, in 35,9 Thln. Schleimsäure aber nur 12,5 Thle. Kohlenstoff, so wird kaum der dritte Theil des angewandten Milchzuckers in Schleimsäure übergeführt **).

Schleimsaures Kali. a) Neutrales Salz:

$C_{12} H_8 O_{14}$, 2 KO + aq. bei 100° oder lufttrocken,
$C_{12} H_8 O_{14}$, 2 KO bei 150°

wird erhalten durch Sättigung der Schleimsäure mit Kali oder kohlensaurem Kali. Aus einer siedendheifsen Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab, die obige Formel haben. Die Mutterlauge nimmt auch bei reiner Schleimsäure eine braune Farbe an und reducirt Silberlösung auf Zusatz von Ammoniak mit Spiegel.

b) Saures Salz. $C_{12} H_8 O_{14}$, KO HO + 2 aq. (lufttrocken

*) Pogg. Ann. Bd. LXXI. S. 531.

**) Hr. Guckelberger hat sehr gute Resultate bei Anwendung des folgenden Verhältnisses erhalten. 2 Thle Milchzucker, 4 Thle. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. werden anfangs erwärmt bis zum Eintreten einer stürmischen Einwirkung, hierauf abgekühlt und zuletzt wieder gelinde erwärmt. Man erhält so 60—65 pC. Schleimsäure.

und bei 100°). Dieses Salz wird erhalten, indem man eine von zwei gleichen Gewichtsmengen Schleimsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und alsdann die andere hinzufügt. Es bildet kleine durchsichtige Krystalle, die in Wasser leichter löslich sind, als das neutrale Salz.

Schleimsaures Natron :

$C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ NaO + 9\ aq.$; $C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ NaO + aq.$ (100°).

Wenn man eine Auflösung von Schleimsäure mit kohlensaurem Natron sättigt und sehr allmählig abdampft, so scheiden sich grofse wasserklare Krystalle von schleimsaurem Natron aus, die an der Luft verwittern. Beim raschen Abdampfen der Lösung erhält man das Salz mit 1 Aeq. Wasser als weifses Pulver.

Schleimsaure Magnesia: $C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ MgO + 4\ aq.$ (100°).

Schleimsäure wird von schwefelsaurer Magnesia nicht gefällt; beim Vermischen von schleimsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia entsteht aber ein Niederschlag, der beim Kochen sich vermehrt.

Schleimsaure Kalkerde : $C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ CaO + 3\ aq.$

Kalklösungen verhalten sich gegen Schleimsäure, wie die der Magnesia. In Essigsäure ist die schleimsaure Kalkerde löslich.

Schleimsaure Baryterde : $C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ BaO + 3\ aq.$

Eine Auflösung von Chlorbarium giebt mit schleimsaurem Ammoniak nicht sogleich einen Niederschlag; durch Reiben an den Wänden setzt er sich als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Kochen wird die Fällung vermehrt.

Schleimsaures Kupferoxyd. Durch Fällen von schleimsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man es als bläulich-weifses Pulver, dessen Formel nach dem Trocknen bei 100° $C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ CuO,\ aq.$ ist.

Schleimsaures Eisenoxydul: $C_{12}\ H_8\ O_{14},\ 2\ FeO,\ 4\ aq.$ (100°).

Wird wie das vorhergehende Salz dargestellt; verändert sich nicht an der Luft; bei 150—160° bildet es eine braune Masse, die, an die Luft gebracht, sich entzündet.

Schleimsaures Bleioxyd: $C_{12} H_8 O_{14}$, 2 PbO + 2 aq. (100°).
$C_{12} H_8 O_{14}$, 2 PbO (150°).

Es ist ein weifses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Bei 150° wird es zimmetbraun und wasserfrei. Die Angabe, dafs man diesem Salz durch Ammoniak *) einen Theil der Säure entziehen kann, hat Hagen nicht bestätigt gefunden.

Durch Fällung von schleimsaurem Ammoniak mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhält man einen schleimigen Niederschlag, der Essigsäure und wechselnde Mengen von Bleioxyd enthält. Einer derselben, der bei einer zweiten Bereitung denselben Bleigehalt zeigte, gab bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel: $C_{12} H_8 O_{12}$ + 6 PbO führten.

Schleimsaures Silberoxyd: $C_{12} H_8 O_{14}$, 2 AgO (100°).

Malaguti hat schon diese Formel gefunden, Hagen bestätigt sie nun.

Mit Ausnahme des basischen Bleisalzes wurden bei sämmtlichen Salzen nur der Gehalt an Basis bestimmt und der Wassergehalt hieraus berechnet.

Einwirkung des Broms auf die citronensauren Salze und die Alkali-Salze der aus Citronensäure entstehenden Brenzsäuren.

Es ist bekannt, dafs die meisten der nicht flüchtigen ternären Säuren, welche Brenzsäuren geben, die Eigenschaft gemein haben, bei der Einwirkung von Kalihydrat bei etwa 200° sich in Oxalsäure und Essigsäure zu verwandeln, weshalb mehrere Chemiker das Vorhandensein von Oxalsäure und Essigsäure in diesen Säuren annehmen. Cahours **) hat nun in der

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. VIII. S. 37.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XIX. p. 484.

Absicht, Beiträge zur Lösung dieser Frage zu liefern, die Einwirkung von Brom auf mehrere dieser Salze untersucht.

Einwirkung von Brom auf oxalsaure Alkalien. Bringt man zu einer Lösung von oxalsaurem Kali oder Natron, die einen kleinen Ueberschufs von Alkali enthält, tropfenweise Brom, so bemerkt man erst eine Einwirkung, wenn man die Temperatur auf 40—50° steigert. Es entwickelt sich reine Kohlensäure; die Flüssigkeit enthält Bromkalium:

$$C_2 O_3 + MO, Br = M.Br + 2 CO_2.$$

Einwirkung von Brom auf essigsaure Salze. Auf Zusatz von Brom zu den Lösungen von essigsaurem Kali oder Natron findet keine Reaction statt, nur löst sich viel Brom auf. Die Flüssigkeit entfärbt sich bei freiwilliger Verdunstung; schneller beim Erwärmen. Sie hinterläfst beim Verdunsten einen in Alkohol beinahe vollständig löslichen Rückstand; die weingeistige Lösung giebt beim Verdampfen reines essigsaures Kali.

Einwirkung des Broms auf citronensaures Kali. Bringt man zu einer concentrirten Lösung von citronensaurem Kali Brom in kleinen Portionen, so verschwindet letzteres und unter Erwärmen entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, durch reine Kohlensäure hervorgebracht.

Man setzt Brom bis zum Ueberschusse hinzu und nimmt denselben vorsichtig durch verdünntes Kali wieder weg, wobei man eine ölartige, farblose, sehr schwere Flüssigkeit sich präcipitiren sieht.

Die flüchtigste in derselben enthaltene Substanz ist Bromoform, die weniger flüchtige wird durch die Wärme schon theilweise verändert, ist fest und krystallisirbar und jedenfalls eine neue Substanz. Eine dritte Substanz bildete sich nur in so geringer Menge, dafs es Cahours nicht gelang, sie von den beiden andern zu trennen.

Man wascht das rohe Oel mit Wasser und destillirt es damit, so lange mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergehen;

das Destillat wird von Wasser durch Abgiefsen und dann durch Chlorcalcium davon befreit. Die so gereinigte Flüssigkeit ist farblos, von angenehmem aromatischem Geruch; spec. Gew. = 2,9 bei 12°, Siedepunct 152. Wird von concentrirtem Kali in ameisensaures Kali und Bromkalium verwandelt. Die Analyse ergab endlich noch die Zusammensetzung des Bromoforms: C_2 H Br_3. Die gefundene Dampfdichte 8,63.

Im Destillirgefäfse bleibt unter dem Wasser eine ölartige Substanz zurück, die beim Erkalten krystallisirt. Man wascht sie mit Wasser aus und löst sie in siedendem Alkohol, woraus beim Abkühlen seidenartige, blendend weifse Nadeln anschiefsen. Auch in Aether und Holzgeist löst sich dieser Körper. Er schmilzt bei 74—75° und wird bei der Destillation unter Verlust von Brom zum Theil verändert. Concentrirte Kalilösung löst ihn in der Kälte auf und zersetzt ihn vollständig in der Wärme, wobei Bromkalium und oxalsaures Kali zurückbleiben und Bromoform entweicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst bei gelinder Wärme wenig davon auf, beim Sieden entweicht Brom und es scheidet sich ein ölartiger Körper ab. Durch Salpetersäure wird in der Wärme ein Theil gelöst, der beim Erkalten sich in feinen weifsen Nadeln absetzt. Die Analyse führte zur Formel: C_6 H Br_5 O_4. C. nennt ihn *Bromoxaform*. Seine Bildung wird durch die Gleichung: C_{12} H_5 O_{11} + 5 HO + 14 Br = 6 CO_2 + C_6 H Br_5 O_4 + 9 Br H erklärt und seine Zersetzung mit Kali durch:

C_6 H Br_5 O_4 + 4 KO = 2 (C_2 O_3, KO) + 2 K Br + C_2 H Br_3.

Es ist wahrscheinlich, dafs das vorhandene Bromoform erst in Folge der Zersetzung dieses Körpers entsteht. Das Natron- und Barytsalz der Citronensäure verhalten sich ebenso wie das Kalisalz gegen Brom, doch weicht das citronensaure Ammoniak davon ab. Die Untersuchung der Zersetzungsproducte der Citronensäure durch Hitze, von Dumas und namentlich von Crasso, haben gelehrt, dafs hierbei neue Verbindungen entstehen, die

in einem einfachen Verhältnifs zur Citronensäure stehen. Destillirt man Citronensäure vorsichtig, so geht anfangs Wasser über und hierauf eine Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die vollkommen dem Aceton ähnlich ist. Man fängt dieselbe in einer neuen Vorlage auf und fährt damit so lange fort, bis im Halse der Retorte ölartige Streifen entstehen. Man erhält so eine ziemlich beträchtliche Menge einer leichten, beweglichen, brennbaren Flüssigkeit. Bringt man zu ihr etwas Aetzkali und hierauf Brom im Ueberschufs, so fällt ein rothgelbes, schweres Oel nieder, das die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Bromoforms besitzt. Cahours stellte mit Aceton, das aus essigsaurem Baryt dargestellt war, denselben Versuch an und erhielt ebenfalls eine bedeutende Menge von Bromoform.

Läfst man Brom tropfenweise in einen Ballon fallen, worin eine Lösung von itacon- oder aconitsaurem Kali sich befindet, so bemerkt man eine Temperaturerhöhung und es entwickeln sich Gasblasen, die durch Bromdampf gefärbt sind. Das erhaltene Gas ist Kohlensäure. Anfangs bleibt die Lösung des itaconsauren Salzes klar, aber bei vermehrtem Bromzusatz trübt sie sich und setzt eine dem Gewicht der Itaconsäure etwa gleiche Menge einer ölartigen Substanz ab, welche zwei verschiedene Körper enthält. Der eine derselben macht etwa $\frac{5}{6}$ der ganzen Menge aus, ist sauer und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisirbare Salze. Der in Kali unlösliche Rückstand riecht dem Bromoform ähnlich, weicht aber in der Zusammensetzung davon ab. Es ist für das Resultat einerlei, ob man itaconsaures oder aconitsaures Salz zu diesen Versuchen anwendet, dagegen sind die erhaltenen Producte verschieden, je nachdem man Alkali im Ueberschufs hatte oder nicht. Nimmt man vollkommen neutrales aconitsaures Kali, löst es in $1\frac{1}{2}$ Thl. Wasser und setzt hierzu nach und nach Brom, so beobachtet man die vorher beschriebenen Erscheinungen. Man wascht die ölartige Flüssigkeit mit Wasser, löst sie hierauf in sehr verdünntem Kali und zer-

setzt die von dem Rückstand klar abgegossene Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es schlägt sich bald ein Oel, bald eine butterartige Substanz nieder, die später vollkommen fest wird. Beide Körper besitzen gleiche Zusammensetzung.

Erste Modification; flüssige Säure. Sie wird wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser von Silberlösung nicht mehr gefällt wird, und hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Sie ist dann bernsteingelb, von eigenthümlichem, schwachem Geruch, der beim Erwärmen heftig reizend wird. Sie ist schwerer als Wasser, nur wenig löslich darin, in jedem Verhältnifs aber in Alkohol und Aether. Durch Destillation wird sie theilweise zerstört. Sie bleibt zuweilen Monate lang flüssig, zuweilen bilden sich in ihr Krystalle.

Mäfsig concentrirte Salpetersäure greift sie kaum an, beim Kochen tritt Zersetzung ein; concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme, Wasser schlägt sie theilweise daraus wieder nieder. Concentrirte Kalilauge erhitzt sich stark mit ihr und es entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch. Durch Säuren wird daraus Oel niedergeschlagen. Die Analyse führte zur Formel: $C_8\ H_6\ Br_2\ O_4$, welche durch das Ammoniaksalz bestätigt wurde. Letzteres bildet weifsgelbliche Schuppen, fettig anzufühlen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; seine Formel:

$$C_{16}\ H_{15}\ Br_4\ NO_8 = 2\ C_8\ H_5\ Br_2\ O_3 + NH_4\ O + HO.$$

Es ist demnach ein saures Ammoniaksalz. Bringt man zur Lösung desselben salpetersaures Silberoxyd, so entsteht ein käsiger Niederschlag, der sich in kaltem Wasser merklich löst. Er wird leicht pechartig; schnell im luftleeren Raum getrocknet erscheint er als weifses Pulver.

Dieses Salz gab bei der Analyse 30,77 pC. Silber; die Formel: $C_8\ H_5\ Br_2\ O_3$, AgO verlangt 30,60 pC.

Die Formel der Säure wurde endlich noch durch die Analyse des Aethers constatirt. Er läfst sich nur schwer darstellen, indem man die Säure in absolutem Alkohol löst und bei einer

Temperatur von 70—80° trocknes Salzsäuregas einleitet. Sobald es nicht mehr absorbirt wird, destillirt man die saure Flüssigkeit. Es geht eine weingeistige Flüssigkeit in die Vorlage über, welche man in Wasser giefst, wobei ein schweres, bernsteingelbes Oel niederfällt, das man von Salzsäure und einer kleinen Menge unzersetzter Säure reinigt, indem man dasselbe mit sodahaltigem Wasser und hierauf mit reinem Wasser wascht. Der Aether wird hierauf im leeren Raum über Schwefelsäure entwässert. Er ist flüssig, fast farblos, schwerer als Wasser, worin er sich in geringer Menge löst; in Alkohol löst er sich in jedem Verhältnifs. Sein Geruch ist bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, wird aber beim Erwärmen durchdringend, zu Thränen reizend. Sein Geschmack ist scharf, wie Rettig. Bei der Destillation wird er theilweise zersetzt. Die Analyse führte zur Formel : $C_{12}\ H_{10}\ Br_2\ O_4 = C_8\ H_5\ Br_2\ O_3 + C_4\ H_5\ O$.

Die Säure $C_8\ H_6\ Br_2\ O_4$, welche Cahours *Bromotriconsäure* nennt, stammt wahrscheinlich von einer andern $C_8\ H_8\ O_4$, die mit der Buttersäure isomer ist. C. versuchte vergeblich diese Substanz durch Einwirkung von Brom auf Buttersäure oder buttersaures Kali darzustellen. Er hält es demnach für wahrscheinlich, dafs die Buttersäure nur damit isomer ist. Als er die Bromverbindung nach der von Melsens angegebenen Methode zur Ersetzung von Chlor oder Brom durch Wasserstoff, mit Kaliumamalgam in weingeistiger Lösung behandelte, erhielt er einen Niederschlag von Bromkalium. Der Alkohol enthielt ein Kalisalz aufgelöst, woraus durch Säuren eine feste krystallisirbare Substanz gefällt wurde, die in Wasser, besonders beim Erwärmen, leicht löslich war und den Geruch der flüchtigen fetten Säuren besafs.

Zweite Modification; krystallisirte Säure. Es wurde erwähnt, dafs die saure Flüssigkeit sich zuweilen in eine krystallisirte Substanz umändert. Man erhält sie auch häufig, wenn man citronensaures Kali mit Brom behandelt, dem rohen Oel Kali zusetzt und nach Abscheidung des neutralen Oels das Kali-

salz mit verdünnter Salpetersäure zersetzt. Die abgeschiedenen krystallinischen Flocken werden auf dem Filter mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen, da sie darin ziemlich löslich sind. Man löst sie darauf in Aether, woraus sie bei freiwilliger Verdunstung in langen weifsen Nadeln anschiefst. Sie schmilzt schon bei niedriger Temperatur und läfst sich bei vorsichtiger Destillation beinahe vollständig, nur mit Zurücklassung von wenig Kohle verflüchtigen. Aus kochendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich, scheidet sie sich beim Erkalten in feinen seideartigen Nadeln aus. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie auflösliche krystallisirbare Salze, mit Silber- und Bleioxyd geht sie wenig lösliche Verbindungen ein. Mit concentrirter Kalilauge entwickelt sie beim Erhitzen denselben Geruch, den die saure Flüssigkeit damit giebt. Wird zur alkalischen Lösung eine Säure, selbst concentrirte, gesetzt, so entsteht kein Niederschlag. Die Analyse führte zu der Formel: $C_8 H_6 Br_2 O_4$, wonach sie gleiche Zusammensetzung mit der flüssigen Säure besitzt.

Bringt man Brom zu neutralem itaconsaurem Kali, so finden dieselben Erscheinungen statt. Die entstandene flüssige Säure hatte völlig gleiche Zusammensetzung mit der vorhergehenden.

Wendet man statt neutralen aconitsauren Kali's solches an, das einen Ueberschufs an Kali enthält, so erhält man ein von dem vorhergehenden wesentlich verschiedenes Product. Es entwickelt sich gleichfalls Kohlensäure und es scheidet sich ein gelbliches Oel ab. Auf Zusatz von Kali löst sich der gröfste Theil auf, während eine ölartige, bewegliche Flüssigkeit zurückbleibt, die einen angenehmen gewürzhaften Geruch besitzt. Die alkalische Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit Säure schön weifse, krystallinische Flocken.

Zur Reinigung wascht man sie mit wenig kaltem Wasser aus, prefst aus und trocknet sie im leeren Raum. Die Lösung in Aether setzt die Säure bei freiwilliger Verdunstung in langen

Krystallnadeln ab. Sie ist farblos, in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether löslich; Wasser löst sie ziemlich leicht, namentlich beim Sieden. Mäfsig erwärmt, verflüchtigt sie sich fast vollständig ohne Veränderung. Schwefelsäure, Salpetersäure und Aetzkali verhalten sich zu ihr wie zur vorhergehenden. Die Analyse führte zur Formel : $C_6\ H_4\ Br_2\ O_4$, wonach sie sich von der vorhergehenden Säure durch $C_2\ H_2$ unterscheidet. Cahours nennt sie *Bromitonsäure*.

Es ist bemerkt worden, dafs neben diesen Säuren noch ein anderer Körper entsteht, der gewürzhaft und dem Bromoform ähnlich riecht. Er entsteht nur in geringer Menge und läfst sich nur schwierig rein erhalten, da er durch Wärme eine theilweise Zersetzung erleidet.

Nachdem er wiederholt mit alkalischem Wasser und reinem Wasser gewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet war, stellte er sich in Form einer bernsteingelben Flüssigkeit dar. Sie ist ziemlich flüssig und sehr schwer; in der Wärme entwickelt sie Bromwasserstoff und hinterläfst eine kohlige Masse. Alkohol und Aether lösen sie in jedem Verhältnifs. Sie gab bei der Analyse :

	berechnet	gefunden		
C_6	12,20	11,71	11,81	11,41
H_3	1,02	1,13	1,20	1,12
Br_6	82,71	82,93	„	83,85
O_2	4,07	„	„	„
	100,00.			

Ihr Aequivalent konnte nicht bestimmt werden, da sie keine Verbindungen eingeht und nicht unzersetzt flüchtig ist. Die Einwirkung des Broms auf die aconitsauren Alkalien liefse sich etwa auf folgende Art erklären :

$$2(C_{10}H_6O_8) + 2HO + 10Br = 6CO_2 + C_6H_6Br_2O_4 + C_6H_3Br_3O_2 + 5BrH.$$

Wendet man statt des neutralen aconitsauren Kali's ein sehr alkalisches Salz an, so erhält man noch ein in Kali unlös-

liches Oel, das weniger Kohlenstoff und mehr Brom als das vorhergehende enthält.

Die alkalischen Salze der Pyroschleimsäure und Pyromeconsäure sind der wasserfreien Aconitsäure isomer und werden durch Brom heftig angegriffen. Es entsteht ein schweres röthliches Oel, und zugleich entwickelt sich jener durchdringende, die Augen heftig angreifende Geruch, wie bei aconitsaurem Kali. Die zu geringe Menge dieser Säuren gestattete indessen nicht die genauere Untersuchung der Producte.

Aus vorstehender Untersuchung ergiebt sich, dafs die Citronensäure unter gleichzeitiger Einwirkung der Alkalien und des Broms einfachere Verbindungen bildet, die man als durch Oxydation und hierauf folgende Substitution entstanden betrachten kann.

Weinsaures Kali verhält sich anders als citronensaures, es bildet sich nur Bromkalium und zweifach weinsaures Kali; hiernach liefsen sich wohl mittelst Brom kleine Mengen von Citronensäure in Weinsäure entdecken.

Gerbsaure und gallussaure Alkalien werden von Brom heftig angegriffen; es entsteht ein bräunliches Harz.

Wassergehalt einiger weinsauren Salze.

Die Angaben von Dulk, Schaffgotsch, Mitscherlich, Dumas und Piria über den Krystallwassergehalt der weinsauren Salze weichen theilweise von einander ab, und Berlin*) hat defshalb einige neue Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Neutrales weinsaures Kali: 2 KO, T, aq., wie Dumas und Piria angeben; bei 100° findet kein Gewichtsverlust statt, bei 180° entweichen 3,8 pC. oder 1 Aeq. Wasser.

*) Archiv der Pharm. LII. S. 257.

Weinsaures Natron-Kali enthält 8 Atome Krystallwasser, wie Mitscherlich und Fresenius angeben und nicht 7, wie Dumas und Piria annahmen.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, auf verschiedene Weise, theils durch Abkühlen der heifsen Lösung, theils durch freiwilliges Verdunsten dargestellt, zeigte stets denselben Wassergehalt, nämlich 1 Atom oder 2,63 pC. dieser. Beim Erhitzen auf 100° in einem trocknen Luftstrom geht $^2/_3$ des Wassers oder 1,75 pC. mit Leichtigkeit fort, der Rest aber nur sehr schwierig. Wenig über 100° wird die Säure schon metamorphosirt, indem ein zweites Wasseratom weggeht. Bei 160—180° hat das Salz 2 Atome oder 5,26 pC. Wasser verloren, aber dieſs geschieht auch durch langes Erhitzen bei 130°. Bei 200—220° geht ein drittes Atom Wasser oder 7,89 pC. weg; der Versuch gab 7,71 pC. und die Formel des rückständigen Salzes ist nun: $C_8 H_4 O_8$, KO, $Sb_2 O_3$. Die Analyse desselben gab 14,16 pC. Kohlenstoff und 1,50 pC. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 14,09 Kohlenstoff und 1,46 Wasserstoff.

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd. Läfst man die concentrirte Lösung desselben freiwillig oder bei 50—60° verdampfen, so erhält man dem Kalibrechweinstein gleiche Krystalle, die ebenfalls ein Atom Krystallwasser enthalten. Dieses Wasser entweicht bei 70—80°; bei 100° entweichen aufserdem noch 2 At. Wasser. Bei schnellem Abkühlen der gesättigten Lösung erhält man ein pulverförmiges Salz, das man auch zuweilen in grofsen, vierseitigen, flachen Prismen, die an der Luft leicht verwittern, durch freiwilliges Verdunsten erhält. Dieses Salz verlor bei 100° 15,1—15,4 pC. Wasser, was einem Gehalt von 5 Atomen Krystallwasser entspricht, aufser denen bei 100° noch 1 Wasseratom durch die Metamorphose der Säure weggeht. Da der Rückstand 50,4 pC. Antimonoxyd enthielt, so kann die Säure nur 1 Atom Wasser verloren haben.

Weinsaure Antimonoxyd-Baryterde, enthält auf 2 Atome

Salz 5 At. Wasser; bei 100° verliert dasselbe aufser diesen 5 noch 2 At. Wasser und bei 250° noch 2 At. Wasser.

Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd ist, wie Dumas und Piria gefunden, wasserfrei; doch konnte Berlin es nicht wie diese Chemiker und Wallquist angeben, dahin bringen, dafs das Salz bei 100° 4,28 pC. Wasser verlor, ohne sich zu bräunen.

Bestandtheile der Samen von Peganum Harmala.

Fr. Göbel *) hat im Jahr 1837 in den Samen von Peganum Harmala ein krystallisirbares gefärbtes Alkaloïd entdeckt, das er *Harmalin* nannte und das später von Varrentrapp und Will **) analysirt wurde. Neuerdings hat J. Fritzsche ***) eine gröfsere Arbeit über die Bestandtheile obiger Samen publicirt, der wir Folgendes entnehmen:

1. *In den Harmalasamen fertig gebildete Alkaloïde.*

Die Samen der in den Steppen des südlichen Rufslands häufig wildwachsenden Steppenraute enthalten aufser dem schon bekannten Harmalin noch ein zweites Alkaloïd, welches Fritzsche Harmin nennt. Beide kommen in den Tegumenten des Samens vor, während der Kern höchstens Spuren davon enthält. Man erhält beide Alkaloïde durch Ausziehen der gepulverten Samen mit Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist. Man löst in der gefärbten Flüssigkeit eine hinreichende Menge von Kochsalz auf, wodurch die in der Salzlösung unlöslichen salzsauren Alkaloïde rasch und so vollkommen ausgefällt werden, dafs beim nachherigen Zusatz von Alkali nur noch unbedeutende Spuren davon erhalten werden können. Es ist hierbei

*) Diese Ann. Bd. XXXVIII. S. 363.

**) Ebendaselbst. Bd. XXXIX. S. 257.

***) Bulletin de St. Pétersbourg, und Journ. für pract. Chem. XLI. S. 34.

ein möglichst geringer Gehalt an freier Säure in der Lösung vortheilhaft.

Die ausgeschiedenen, noch mit Farbstoff verunreinigten, salzsauren Alkaloïde werden mit concentrirter Kochsalzlösung ausgewaschen und hierauf in Wasser gelöst, wobei ein Theil des Farbstoffs ungelöst bleibt. Die noch gefärbte Lösung wird möglichst mittelst Thierkohle entfärbt, auf 50—60° erwärmt und allmählig Ammoniak zugesetzt, wodurch zuerst das Harmin gefällt wird, das man so beinahe vollkommen von Harmalin trennen kann. Nach vollendeter Abscheidung des Harmins filtrirt man die Flüssigkeit noch heifs und fällt das Harmalin durch einen Ueberschufs von Ammoniak.

Die Menge der beiden Alkaloïde in den Samen beträgt etwa 4 pC., wovon das Harmalin nahe $^2/_3$ ausmacht.

Harmalin. In reinem Zustande vollkommen farblos; gewöhnlich erhält man es aber mehr oder weniger gefärbt. Aus dem auf obige Weise gewonnenen rohen Harmalin stellt man das reine folgendermafsen dar. Man vertheilt es in Wasser, setzt tropfenweise Essigsäure zu, bis der gröfste Theil des Harmalins aufgelöst ist, filtrirt und verdünnt die Lösung, worauf man mittelst salpetersauren Natrons, Kochsalz oder Salzsäure fällt und das mit derselben Lösung ausgewaschene Salz in lauwarmem Wasser löst. Die Lösung wird so lange mit Thierkohle behandelt, bis sie nur noch eine rein gelbe Farbe besitzt und heifs mit verdünntem Aetzkali niedergeschlagen. Ist der Niederschlag in der Flüssigkeit noch nicht vollkommen weifs, so wiederholt man die Operation. Beim Filtriren und Auswaschen nimmt das Präparat einen bräunlichen Schein an. Wendet man Ammoniak als Fällungsmittel an, so färbt es sich noch weit leichter. Das so erhaltene Harmalin bildet blattartig ausgebreitete, schuppige, perlmutterglänzende Krystalle. Bei Anwendung hinreichender Vorsichtsmafsregeln erhielt sie F-r. vollkommen farblos.

Gröfsere Krystalle lassen sich aus Alkohol erhalten; ihre Grundform ist ein Rhombenoctaëder.

Seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen ist das Harmalin fast geschmacklos, seine löslichen Salze besitzen einen rein bittern Geschmack. In kaltem Alkohol ist das Harmalin nur wenig löslich, reichlich in siedendem. In Aether nur wenig löslich; concentrirte alkoholische Lösungen werden durch Aether gefällt. Auch in Steinöl, Terpentinöl und Citronenöl löst es sich etwas. Es treibt in der Wärme Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus. Mit Säuren bildet auch das reinste Harmalin gelbe Lösungen. Doch verdankt der wässerige Auszug der Samen nicht dem Harmalin seine gelbe Farbe, denn selbst nach dem Fällen mit Aetzkali bleibt die Farbe desselben fast wie vorher gefärbt. Das salzsaure Harmalin theilt mit Alaun gebeizten Zeugen eine reingelbe Farbe mit, die jedoch so schwach und wenig haltbar ist, dafs Fr. das Harmalin nicht vorzugsweise als Farbstoff betrachten kann.

Zusammensetzung *):

	berechnet	gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{27}	73,67	73,92	73,42	73,64	73,84	73,70	73,15
H_{14}	6,35	6,56	6,54	6,55	6,70	6,63	6,52
N_2	12,72	12,33	„				
O_2	7,26	„	„				
	100,00.						

Chlorwasserstoffsaures Harmalin. Am besten erhält man es durch Fällen von essigsaurem Harmalin mit einem Ueberschufs von Salzsäure, worin es schwer löslich ist, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Pressen zwischen Papier. Lange, feine, gelbe Nadeln, die 4 Atom Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

*) I., II., III. im hessischen Apparat mit Kupferoxyd und Sauerstoff; IV., V. ebenso mit chroms. Blei und Sauerstoff; VI. nur mit chroms. Blei.

Zusammensetzung des bei 125° getrockneten Salzes:

	berechnet	gefunden	
C_{27}	63,21	63,05	63,21
H_{15}	5,83	5,77	5,86
N_2	10,91	„	
O_2	6,24	„	
Cl	13,81	13,7	
	100,00.		

Platindoppelsalz. Eine verdünnte salzsaure Lösung von Harmalin giebt mit verdünntem Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der in der Flüssigkeit krystallinisch wird. Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	berechnet	gefunden
C_{27}	38,07	37,63
H_{15}	3,51	3,55
N_2	6,57	„
O_2	3,76	„
Cl_2	24,96	„
Pt	23,13	23,28
	100,00.	

Ebenso bildet das Harmalin mit Quecksilberchlorid ein schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz.

Bromwasserstoffsaures, jodwasserstoffsaures Harmalin sind dem chlorwasserstoffsauren ähnlich.

Ferrocyanwasserstoffsaures Harmalin ist ein schön ziegelrothes, krystallinisches Pulver. Ferridcyanwasserstoffsaures Harmalin scheidet sich in prismatischen Krystallen von dunkel grünbrauner Farbe aus.

Schwefelcyanwasserstoffsaures H.; ein hellgelber Niederschlag, der durch Umkrystallisiren in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird.

Schwefelwasserstoffsaures Harmalin bildet sich, wenn man in concentrirtes Schwefelammonium eine concentrirte Lösung von

essigsaurem Harmalin bringt, wobei es sich in feinen prismatischen Krystallen ausscheidet. Wird an der Luft zersetzt, indem die Krystalle undurchsichtig werden und sich in kleine Harmalinkrystalle verwandeln. Auch beim Auflösen in Wasser erleidet es schon eine Zersetzung und es scheidet sich Harmalin ab.

Schwefelsaures Harmalin. Durch Auflösen von Harmalin in Schwefelsäure erhalten, bleibt es beim Verdunsten in der Wärme als gelber Firnifs zurück; über Schwefelsäure verdunstet, erhält man eine gelbe, strahlig krystallinische Masse.

Salpetersaures Harmalin; schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer, wenn dasselbe Salpetersäure enthält; man erhält es leicht in nadelförmigen Krystallen.

Phosphorsaures Harmalin erhält man beim Verdunsten in nadelförmigen Krystallen.

Kohlensaures Harmalin. Beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Harmalin mit doppelt-kohlensaurem Kali entsteht ein aus feinen Krystallnadeln bestehender Niederschlag von doppeltkohlensaurem Harmalin. Durch Pressen zwischen Papier und darauf folgendes Trocknen an der Luft erhält man es ziemlich unzersetzt (enthielt gegen 13 pC. Kohlensäure).

Das feuchte Salz verliert an der Luft schnell Kohlensäure.

Essigsaures Harmalin. Eine Auflösung von Harmalin in Essigsäure giebt beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur eine syrupartige Flüssigkeit, welche beim weiteren Verdunsten krystallinisch wird. Beim Verdampfen in der Wärme entweicht Essigsäure.

Chromsaures Harmalin; a) neutrales. Beim Zusammenbringen einer Harmalinlösung mit neutralem chromsaurem Kali findet leicht eine Ausscheidung von Harmalin statt; das neutrale Salz erhält man am besten, wenn man in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Harmalin neutrales chromsaures Kali in fester Form einträgt und die nach einiger Zeit sich absetzende dickflüssige Masse mit wenig Wasser abspült, dann in mehr

Wasser löst und stehen läfst. Es scheidet sich das Salz, gemengt mit Harmalinkrystallen, ab. Rein erhielt es Fr. durch Eintragen dieser Lösung in die Mutterlauge.

b) Saures. Saure verdünnte Harmalinlösungen geben mit Chromsäure oder saurem chromsaurem Kali schön orangefarbene Niederschläge, zuerst ölartige Tropfen, bald aber büschelförmige Krystallgruppen. Ihre Formel ist: Hl, HO, 2 Cr O_3. Bis 120° läfst es sich ohne Veränderung erhitzen, dann erleidet es aber plötzlich eine Zersetzung. Harmalinsalze werden durch überschüssige Chromsäure so vollständig gefällt, dafs sich in der Mutterlauge kaum noch Spuren des Alkaloïds nachweisen lassen.

Harmin. Diese zweite Basis ist nach Fritzsche in den Samen von Peganum Harmala gleichfalls fertig gebildet vorhanden. Sie ist indessen ein Zersetzungsproduct des Harmalins und läfst sich durch Erhitzen des sauren chromsauren Harmalins auf 120°, wobei eine heftige Reaction eintritt, darstellen. Die hierbei freiwerdende Wärme verflüchtigt einen Theil des Harmins, und da man die Masse zugleich vor Entzündung durch Zutritt der Luft schützen mufs, so nimmt man die Operation am besten in einem Kolben vor. Den Inhalt des Kolbens zieht man mit Alkohol oder mit salzsaurem Wasser aus und erhält durch Abdestilliren des ersteren oder auf Zusatz von Ammoniak zur letzteren Lösung das Harmin, dessen Menge etwa 25 pC. des angewandten chromsauren Salzes beträgt. Eine reichlichere Ausbeute erhält man durch Zusammenbringen von salpetersaurem Harmalin mit Salzsäure und Weingeist und Erwärmen; beim Abkühlen krystallisirt eine Menge von salzsaurem Harmin. Durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, worin es nur schwer löslich, und Auflösen in kaltem Wasser befreit man dasselbe von einem Harze und aus der Lösung läfst sich durch Ammoniak oder Kali Harmin fällen. Zur weiteren Reinigung übergiefst man es mit Alkohol und setzt soviel Salzsäure zu, als zur Lösung der Substanz eben nöthig ist; die Lösung wird mit Thier-

kohle vermischt und in einer dem Siedepunct nahen Temperatur längere Zeit erhalten. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit soviel Ammoniak versetzt, dafs das Harmin jedenfalls vollständig ausgefällt wird, worauf es bei schnellem Abkühlen zuerst niederfällt, während das Harmalin erst später sich abscheidet. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Harmin in farblosen Krystallen von mehreren Linien Länge aus, die hart, spröde, glänzend und stark lichtbrechend sind. Ihre Form ist ein vierseitiges rhombisches Prisma mit auf die scharfen Seitenkanten schief aufgesetzten Endflächen. In Bezug auf Löslichkeit in Wasser verhält es sich dem Harmalin beinahe gleich. Es ist geschmacklos, seine Salze haben einen bitteren Geschmack. Scheidet man durch ein Alkali es aus einem Salze ab, so erscheint es anfangs in öligen Tropfen. In Alkohol löst es sich schwerer als Harmalin, in Aether ist es etwas löslich. Citronenöl, Terpentinöl und Baumöl lösen viel davon auf. Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden			
C_{27}	74,35	74,38	73,89	74,61	74,19
H_{12}	5,49	5,53	5,32	5,77	5,60
N_2	12,83	13,02			
O_2	7,33	7,07			
	100,00	100,00.			

Harmin-Platinchlorid. Fällt man eine kalte, mit Salzsäure versetzte Lösung von salzsaurem Harmalin mit Platinchlorid, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit krystallinisch wird. Bei 120° getrocknet war die Zusammensetzung desselben:

	berechnet	gefunden
C_{27}	38,25	37,90
H_{13}	3,06	3,17
N_2	6,60	»
O_2	3,77	»
Cl_3	25,08	»
Pt	23,24	23,25
	100,00.	

Mit Quecksilberchlorid giebt salzsaures Harmin ebenfalls ein schwer lösliches Doppelsalz, das aus heifser Lösung krystallinisch niederfällt.

Salzsaures Harmin. Löst man Harmin in verdünnter Salzsäure auf und setzt überschüssige Salzsäure zu, so scheidet sich das salzsaure Harmin fast vollständig wieder aus. Nach dem Trocknen an der Luft enthält es 4 Atome = 12,38 pC. Wasser und ist gelblich. Bei 100° entweicht das Wasser und das Salz wird weifs. Aus starkem Alkohol scheidet es sich sogleich wasserfrei aus. In warmem Alkohol und Wasser ist es leichter als in kaltem löslich. Das bei 110° getrocknete Salz enthält 14,14—14,43 pC. Salzsäure. Die Formel des krystallisirten Salzes ist hiernach: $C_{27}\ H_{12}\ N_2\ O_2$, $ClH + 4$ aq.

Schwefelsaures Harmin. Schwefelsäure bildet mit Harmin ein neutrales und ein saures Salz. Ersteres entsteht, wenn verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Harmin digerirt wird, letzteres, wenn man Harmin in der Wärme in Weingeist auflöst, der einen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält. Das neutrale Salz scheidet sich beim Concentriren der Lösung krystallinisch aus; man kann es aus Weingeist in gröfseren Krystallen erhalten. Es enthält 2 At. Krystallwasser, die bei 110° entweichen. Das saure Salz bildet ähnliche, aber wasserfreie Krystalle. Bei der Analyse des ersteren wurden 6,57 pC. Krystallwasser und 15,14 pC. Schwefelsäure im getrockneten Salz gefunden. Aus der Formel: $C_{27}\ H_{12}\ N_2\ O_2$, $SO_3\ HO + 2$ aq. berechnet sich 6,31 pC. Wasser und 14,98 pC. Schwefelsäure im trocknen Salz. Das saure Salz gab 25,59 pC. Schwefelsäure, die Formel: $C_{27}\ H_{12}\ N_2\ O_2$, $2\ SO_3\ HO$ erfordert 25,32 pC.

Oxalsaures Harmin. Das neutrale Salz entsteht, wenn man in eine kochende Auflösung von Oxalsäure so lange Harmin einträgt, bis sich ein krystallinischer Niederschlag abscheidet. Das saure Salz scheidet sich aus der wässerigen Lösung von Harmin in überschüssiger Oxalsäure in feinen, büschelförmigen

Krystallen aus, in welchen 5,67 pC. Wasser gefunden wurden. Zwei Atom Krystallwasser berechnen sich zu 5,52 pC. Zusammensetzung des bei 110° getrockneten Salzes:

	berechnet	gefunden
C_{31}	60,43	60,18
H_{14}	4,53	4,58
N_2	9,09	»
O_{20}	25,95	»
	100,00.	

Chromsaures Harmin. Neutrales konnte Fr. nicht darstellen, das saure Salz entsteht immer, wenn saure Lösungen von Harmin mit Chromsäure oder chromsauren Salzen zusammengebracht werden. Es scheidet sich in öligen Tropfen ab, die bald krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser nur wenig löslich, leichter in heifsem. In nicht zu starkem Alkohol löst es sich beim Sieden nicht unbedeutend auf. Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden			
C_{27}	49,49	48,53	49,33	48,92	48,82
H_{13}	3,96	3,93	3,85	3,78	3,86
N_2	8,54	»	»	»	»
O_6	14,64	»	»	»	»
C_2O_3	23,37	23,48	24,23	23,84	23,64
	100,00.				

Essigsaures Harmin. In der Kälte löst Essigsäure viel Harmin auf, durch blofses Erwärmen scheidet sich Harmin wieder ab. *Salpetersaures Harmin* ist in kaltem Wasser schwer, in salpetersäurehaltigem noch schwerer löslich. *Bromwasserstoff* und *jodwasserstoffsaures Harmin* erhält man durch Fällung von essigsaurem Harmin mit einem Brom- oder Jodalkali als krystallinischen Niederschlag. Ebenso geben Ferrocyankalium und Ferridcyankalium mit den Lösungen der Harminsalze Niederschläge. Auch mit Schwefelcyankalium entsteht ein weifser, krystallinischer Niederschlag; dagegen erhält man auf Zusatz von

Schwefelammonium nicht eine Verbindung von Harmin mit Schwefelwasserstoff, wie es bei den Harmalinsalzen der Fall ist

Corydalin.

Das Corydalin wurde früher von Wackenroder *), später von Peschier und von Winckler **) untersucht. Ruickholdt ***) hat nun über die Darstellung und die Zusammensetzung desselben Folgendes mitgetheilt: Radix aristolochiae cavae wurde gröblich zerkleinert, wiederholt mit der 8fachen Menge 1 pC. Salzsäure enthaltenden Wassers 3 Tage lang kalt digerirt. Die vereinigten Auszüge wurden mit einigen Unzen Kalkhydrats stehen gelassen und die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch ein geringer, grünlich-weifser Niederschlag entstand. Da das Filtrat mit Gallapfeltinctur noch einen reichlichen Niederschlag gab, so wurde dasselbe mit Salzsäure eingedampft. Es schied sich hierbei eine grüne harzartige Masse ab und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit setzte sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Körper ab. Die harzartige Masse löst sich, unter Hinterlassung eines schwarzen Körpers, in Salzsäure auf; R. hält sie für verändertes Corydalin. Der früher erwähnte krystallinische Körper löst sich zum gröfsten Theil in warmem Alkohol und beim Erkalten desselben scheidet sich eine dem schwefelsauren Chinin ähnlichsehende Masse aus.

Der zuerst erhaltene Kalkniederschlag, sowie der mit kohlensaurem Natron erhaltene, gaben in der Wärme viel Corydalin an Alkohol ab und beim Verdunsten desselben blieb eine grünlichbraune, spröde Masse zurück. Dieselbe wurde durch Auflösen

*) Kastn. Arch. VIII.

**) Pharm. Centralbl. 1832. 301.

***) Archiv der Pharm. 2 R. XLIX. 139.

in Salzsäure, Fällen mit kohlensaurem Natron und abermaliges Auflösen in Weingeist gereinigt. Beim Verdunsten dieser Lösung blieb eine schmutzig-grüne, etwas spröde, undurchsichtige Masse. Zusammensetzung derselben:

	berechnet	gefunden
C_{45}	59,59	60,19
H_{27}	5,89	5,90
N_3	3,09	3,02
O_{18}	31,43	50,89
	100,00	100,00.

Wackenroder bemerkt zu vorstehenden Angaben, dafs die Krystalle des Corydalins gerade rhombische Prismen mit glasglänzender, sechsseitiger Endfläche bilden. Sie sind gelbgrün, spröde und von bitterem Geschmack. In Alkohol löst es sich leicht und scheidet sich daraus nach einigen Tagen krystallinisch ab.

Die Lösung desselben wird durch Ammoniak gefällt. Aetznatron giebt einen im Ueberschusse desselben leicht löslichen Niederschlag. Die Krystalle des salzsauren Corydalins verlieren bei 100° 12,5 pC. Wasser, bei 145—170° weitere 3 pC. Sie enthalten 10,78 pC. Salzsäure, womit die von Ruickholdt aufgestellte Formel nicht übereinstimmt.

Amide von Naphtalidam.

Anilin ist nicht das einzige Alkaloïd, das unter Verlust von Wasser Verbindungen bilden kann, die den Amiden analog sind.

Delbos *) hat ähnliche Verbindungen aus dem Naphtalidam dargestellt.

Naphtalidam-Carbamid: $C_{21} H_8 N O$. Neutrales oxalsaures Naphtalidam wird der trocknen Destillation ausgesetzt, wobei es

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXI. p. 68.

schmilzt, Krystallwasser verliert und beinahe gleichzeitig eine Zersetzung erleidet, indem Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure entweichen. Bei vermehrter Hitze geht in die Vorlage ein Gemenge von Naphtalidam und obigem neuen Körper über, den man nach Entfernung des Naphtalidams durch kochendes Wasser erhält. Am besten stellt man es aus saurem oxalsaurem Naphtalidam dar, das man bis zum Schmelzen erhitzt und dann ebenso reinigt.

Man erhält es als eine leichte, weifse, etwas seidenartige Masse, die am Lichte schnell roth wird. Es ist ohne Zersetzung nicht flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, alkoholische Kalilösung löst es ohne Zersetzung auf. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf dasselbe. Die Entstehung erklärt folgende Gleichung:

$$C_2\ O_4\ H + C_{20}\ H_9\ N = C_{21}\ H_8\ NO + H_2\ O_2 + CO.$$

Die Entwickelung von Kohlensäure rührt daher, dafs ein Theil in Naphtalidam, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt.

Schwefel-Naphtalidam-Carbamid entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Naphtalidam. Eine verdünnte Lösung von Naphtalidam in absolutem Alkohol mit Schwefelkohlenstoff versetzt, giebt obige Verbindung in weifsen, sehr glänzenden Nadeln: $C_{20}\ H_9\ N + CS_2 = C_{21}\ H_8\ NS + SH$.

Mit einer alkoholischen Kalilösung gekocht, geht es in Naphtalidam-Carbamid über.

Die obige Formel zeigt indessen, verglichen mit den Resultaten der Analyse, grofse Abweichung:

	berechnet		gefunden	
C_{21}	126	76,8	78,3	79,4
H_9	8	4,9	4,5	4,6
N	14	8,5	„	„
S	16	9,8	9,7	
	164	100,0.		

Tolubalsam.

Die Zusammensetzung des Tolu- und Perubalsams wurde zuerst von Plantamour festgestellt und später von Frémy und Deville bestätigt. Letzterer beschäftigte sich namentlich mit den Producten der trocknen Destillation des Tolubalsams und entdeckte dabei unter andern das Benzoën und die daraus entstehenden Substanzen. Muspratt und Hofmann verwandelten das Nitrobenzoën in ein künstliches Alkaloïd das Toluïdin.

Eine neue Untersuchung von E. Kopp *) bestätigt die meisten der von Deville erhaltenen Resultate, und nach ihm enthält der Tolubalsam :

1) eine geringe Menge Tolen : C_{10} H_8;

2) freie Zimmtsäure : C_{18} H_8 O_4;

3) ein in Alkohol lösliches Harz etc. : C_{36} H_{18} O_8;

4) ein in Alkohol wenig lösliches Harz : C_{18} H_{10} O_5.

1) *Tolen.* Dargestellt nach Deville's Methode. Farblos, sehr flüssig, von stechendem Geschmack; spec. Gew. = 0,858 bei 10° C.; Siedepunct 154—160°. In offenen Gefäfsen verharzt es sich. Deville gab ihm die Formel : C_{12} H_6.

2) Zimmtsäure. Schon Frémy fand freie Zimmtsäure im Tolubalsam und verwandelte sie in Nitrozimmtsäure, die in Alkohol wenig löslich ist, während Benzoësäure und Nitrobenzoësäure sich leicht darin lösen. Bei der Behandlung von Zimmtsäure, vermischt mit kalter concentrirter Aetznatronlauge, mit Chlorgas, geht sie über in Chlorzimmtsäure : C_{18} H_7 Cl O_4.

Zimmtsäure, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, verwandelt sich zuerst in Nitrozimmtsäure, dann in Benzoësäure, endlich in Nitrobenzoësäure. Beide Säuren geben, obgleich schwierig, Aetherarten.

*) Journal de Pharm. et de Chim. 3me sér. T. XI. p. 425.

Nitrobenzoëäther ist fest, farblos, von gewürzhaftem Geruch und etwas bitterem Geschmack. Er krystallisirt in Tafeln, zum System der geraden rhomboëdrischen Säule gehörig. Schmelzpunct 47; Siedepunct 296°. Formel: $C_{14}(H_4NO_4)O_3 + C_4H_5O$.

Löst man Nitrozimmtsäure in einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, so wird sie beim Erwärmen reducirt. Es scheidet sich Schwefel ab und es entstehen 2 Stoffe, ein krapprothes Harz und ein Alkaloïd. Letzteres ist farblos, krystallisirt, sowie auch seine Salze.

3) Das Alphaharz : $C_{36}H_{10}O_8$. Braun, durchscheinend, glänzend, zerbrechlich in der Kälte; das Pulver backt schon bei 15° zusammen, schmilzt bei 60°; wird von concentrirter Schwefelsäure purpurroth gefärbt. Die Lösung in Kalilauge geht beim Aussetzen an die Luft in Betaharz über. Liefert bei der trocknen Destillation Benzoën und Benzoësäure. Löslich in Alkohol und Aether.

4) Betaharz : $C_{18}H_{10}O_5$; bräunlich-gelb, matt, geruch- und geschmacklos; schmilzt wenig über 100°; löst sich wenig in Alkohol und Aether. Schwefelsäure färbt es violett.

Bei der Behandlung des Gemenges beider Harze mit Salpetersäure erhält man : Bittermandelöl, Blausäure, wenig Benzoësäure, im Rückstande eine gelbe flockige Masse, die aus Benzoësäure und einem gelben harzartigen Körper besteht, der die Krystallisation hindert. Durch die Einwirkung der Wärme, namentlich durch die Destillation, wird das Harz zerstört und die Benzoësäure rein erhalten. Das Harz liefert etwa $^1/_3$ seines Gewichts an Benzoësäure.

Kopp nimmt hiernach an, dafs der Tolubalsam anfangs aus dem Alphaharz bestehe, das sich unter dem Einflusse der Luft in Zimmtsäure und Betaharz verwandle :

$$C_{36}H_{10}O_8 + O_2 = C_{18}H_8O_4 + C_{18}H_{10}O_5 + HO.$$

Alter Perubalsam enthält daher mehr Zimmtsäure.

Untersuchung des Thymianöls (Thymus vulgaris); von *Leonard Doveri* *).

Das rohe Thymianöl ist rothbraun und setzt nach einiger Zeit ein Stearopten ab. Nach 1—2maliger Rectification ist es sehr schwach gelblich, von starkem eigenthümlichem Geruch; es röthet sehr schwach Lackmus. Es fängt gegen 150° an zu sieden, die Temperatur steigt rasch auf 175°, von wo sie sich allmählig bis 180° erhebt. Dann steigt sie wieder schnell auf 230 und bleibt von da bis 235 lange stehen. Doveri nimmt demnach 2 verschiedene Körper in dem Oele an, deren einer zwischen 175—180° siedet, der andere aber gegen 230—235°. Die Zusammensetzung des ersteren ist:

	berechnet	gefunden			
C_{34}	85,7	86,0	86,1	85,5	85,8
H_{29}	10,9	10,9	10,7	11,2	10,9
O	3,4	3,1	3,2	3,3	3,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die gefundene Dampfdichte 4,801, die berechnete 8,314. Da die Abweichung zu grofs ist, so hält Doveri diesen Körper für ein Gemisch eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen.

Salzsäure wird von dem bei 175—180° übergehenden Körper rasch absorbirt und nach Vertreibung des Ueberschusses bleibt eine rothbraune, leichtbewegliche Flüssigkeit von campherartigem angenehmem Geruch, die bei einigen Graden unter 0 fest wird. Nach langem Stehen bildeten sich in der Flüssigkeit einige Krystalle, besonders bei Gegenwart einer Spur von Feuchtigkeit.

Wasserfreie Phosphorsäure ist ohne bemerkbare Einwirkung, und das davon Abdestillirte hatte die frühere Zusammensetzung.

Zweites Product (Siedepunct 230°). Es ist viel schwerer als das erste, ölartig, von stärkerem Geruch. Reagirt sauer.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me ser. T. XX. p. 174.

Die Zusammensetzung desselben nach 4 Analysen ist :

	berechnet	Mittel der Analysen
C_{20}	79,4	78,7
H_{15}	9,9	10,0
O_2	10,7	11,3
	100,0	100,0.

Gefundene Dampfdichte 5,511 und 5,546; berechnete 5,270. Durch Salpetersäure wird dieser Körper in ein Harz verwandelt, wobei rothe Dämpfe und Kohlensäure sich entwickeln.

Mit wasserfreier Phosphorsäure 2 oder 3mal destillirt, erhält man eine leichte, farblose Flüssigkeit, die bei etwa 175° siedet. Ihre Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden	
C_{20}	84,5	84,0	84,2
H_{14}	9,8	10,3	10,0
O	6,7	5,7	6,8
	100,0	100,0	100,0.

$$C_{20}\ H_{15}\ O_2 - HO = C_{20}\ H_4\ O.$$

Nach wiederholter Destillation über wasserfreier Phosphorsäure erhielt Doveri einen Kohlenwasserstoff, der gegen 180° zu sieden schien; er gab bei der Analyse :

	berechnet	gefunden
C_{20}	90,2	89,2
H_{18}	9,8	10,0
	100,0	99,2.

Es scheint D. nicht unwahrscheinlich, dafs letzterer Kohlenwasserstoff in dem Thymianöl enthalten ist, das bei 175—180° übergeht, wonach die Verschiedenheit der Dampfdichte und der beiden mittelst Salzsäure erhaltenen Campherarten sich erklären liefsen.

Zersetzungsproducte des Terpentinöls.

A. Cailliot *) hat zur Entscheidung der Frage, ob die Harze Producte der Vegetation sind oder sich erst aufserhalb des Organismus bilden, verschiedene Versuche angestellt und davon die veröffentlicht, welche die Oxydationsproducte des Terpentinöls mit Salpetersäure betreffen.

Es ist bekannt, dafs Bromeis darunter die Terpentinsäure entdeckte, welche seitdem auch von Rabourdin untersucht wurde.

Cailliot vermischte kleine Mengen von Terpentinöl mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt worden war. Es entwickeln sich viele rothe Dämpfe, Kohlensäure, Blausäure, in bemerklicher Menge und etwas unverändertes Terpentinöl. Unterbricht man die Operation sobald die kochende Flüssigkeit keine bemerklichen rothen Dämpfe mehr entwickelt, so besteht der Rückstand der Retorte aus einer sauren Mutterlauge und einer harzartigen Masse.

Beim Abdampfen dieser Mutterlauge und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine pechartige, orangerothe Substanz aus, welche noch eine gewisse Menge des Harzes und aufserdem zwei Säuren enthält, deren eine in Wasser und Alkohol unlöslich ist, während die andere sich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol löst.

Die erste dieser Säuren nennt C. *Terephtalsäure*. Sie wird zur Reinigung in Ammoniak gelöst, durch Thierkohle und wiederholte Krystallisation des Ammoniaksalzes von dem Harz befreit und zuletzt durch eine Mineralsäure niedergeschlagen. Man erhält sie so als weifses krystallinisches Pulver, das geschmacklos, in

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXI. p. 27.

Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich in Alkalien löst und dieselben neutralisirt. Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden	
C_8	57,83	58,04	57,92
H_8	3,61	3,69	3,71
O_4	38,56	38,27	38,37
	100,00	100,0	100,00.

Das Silbersalz gab das Aequivalent 960 und 935, obige Formel giebt dasselbe gleich 925.

Mit Kalkhydrat destillirt zersetzt sich die Säure in Kohlensäure und Benzol: $2\ (C_8\ H_8\ O_4) = C_4\ O_8 + C_{12}\ H_8$. Hiernach nimmt C. ihr Aequivalent doppelt, gleich: $C_{16}\ H_8\ O_8$. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen für sich theilweise in Kohlensäure und Benzol, während ein Theil derselben unverändert sublimirt, es bleibt ein geringer Rückstand von Kohle. Die Säure ist mit Phtalsäure isomer, unterscheidet sich aber durch ihre Eigenschaften wesentlich von derselben.

Die andere Säure in dem vorhin erwähnten orangenen Harz läfst sich leicht durch kochendes Wasser, Alkohol oder Aether von der Terephtalsäure trennen. C. nennt sie *Terebenzinsäure.* Beim Erkalten der wässerigen Lösung füllt sich die Flüssigkeit mit einer Menge von glänzendweifsen Nadeln. Beim Kochen der wässerigen Lösung geht viel Säure mit dem Wasserdampf über. Sie schmilzt bei 169° (Benzoësäure bei 120°); auch der Siedepunct ist weit höher als der der Benzoësäure; in offenen Gefäfsen sublimirt sie schon unter 100°. Ihr Aether besitzt einen Anisgeruch, siedet bei 130°.

Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden	
C_{14}	68,29	67,60	67,69
H_7	5,68	5,56	5,59
O_4	26,03	26,84	26,70
	100,00	100,00	100,00.

Das Silbersalz gab das Atomgewicht 1485 und 1450; die berechnete ist 1425.

Wenn diese Analysen richtig sind, so unterscheidet sie sich von Benzoësäure durch 1 Atom Wasserstoff, das sie mehr enthält.

Die Salze dieser Säuren verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeit im Allgemeinen wie die der Benzoësäure.

Die von dem orangerothen Pech getrennte Mutterlauge giebt beim Abdampfen Krystalle von Oxalsäure. Zugleich setzt sich Terpentinsäure ab, gemengt mit etwas Terephtalsäure und Terebenzinsäure. Die Mutterlauge, woraus sich diese Säuren abgesetzt haben, enthält noch etwas davon in Salpetersäure gelöst, aufserdem aber noch eine andere Säure, die die Flüssigkeit orange färbt und die C. *Terechrysinsäure* nennt. Zur Darstellung letzterer Säure wird die Flüssigkeit bis zu teigartiger Consistenz abgedampft, wobei die Oxalsäure durch Salpetersäure zerstört wird. Beim Auflösen in Wasser bleibt Terebenzinsäure ungelöst zurück und, indem man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, werden Terebenzinsäure und Terephtalsäure vollständig abgeschieden. Die Barytlösung wird mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man Terechrysinsäure, vermengt mit Salpetersäure und ohne Zweifel mit Terpentinsäure erhält. Indem man dieselbe in eine kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd bringt und erkalten läfst, scheidet sich beim Abkühlen terechrysinsaures Bleioxyd in mikroskopischen Krystallen aus, welche durch Schwefelsäure zerlegt, beim Abdampfen eine orangerothe unkrystallisirbare Masse zurücklassen. Sie schmecken anfangs sehr sauer, hierauf herb und bitter. Die Säure löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser, Alkohol und Aether. Aus dem bei 120° getrockneten Bleisalz wurde ihr Aequivalent zu 865,7 bestimmt. Die organische Substanz des Bleisalzes ist folgendermafsen zusammengesetzt:

	berechnet	Versuch
C_6	50,70	49,81
H_5	4,23	4,48
O_4	45,07	45,71
	100,00	100,00.

Die Formel der freien Säure ist wahrscheinlich: $C_6 H_4 O_5$. Diese Säure ist nicht flüchtig und giebt bei der Destillation Kohlensäure, wenig gefärbte saure Flüssigkeit, dann brennbare Gase, ein gelbliches Oel und einen beträchtlichen Rückstand von Kohle.

Die Salze der Säure sind gelb oder orangeroth, gröfstentheils in Wasser löslich. Der Aether derselben ist eine tief orangerothe, klebrige Flüssigkeit.

Der *harzartige Rückstand* wechselt in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung je nach der Dauer der Einwirkung der Salpetersäure. Nach langer Einwirkung ist das Harz gelb, bei gewöhnlicher Temperatur zerreiblich. Mit kochendem Alkohol behandelt, theilt es sich in zwei Theile: Terephtalsäure bleibt ungelöst und die alkoholische Lösung läfst beim Verdampfen ein Harz zurück, aus dem Wasser viel Terebenzinsäure auszieht. Nachdem sie damit erschöpft ist, besteht sie aus drei stickstofffreien Harzen.

Harz (A) ist in kaltem Alkohol unlöslich, wenig löslich in kochendem, unlöslich in Ammoniak und Kalilauge; schmilzt erst über 100°.

Nach wiederholter Behandlung mit kochendem Alkohol und Ammoniak war seine Zusammensetzung:

	Theorie	Versuch
C_{10}	56,60	56,36
H_{24}	5,66	5,65
O_{20}	37,74	37,99
	100,00	100,00.

Von den zwei andern in kaltem Alkohol löslichen Harzen ist eines (B) in Ammoniak und Kalilauge unlöslich; schmilzt unter 100°. Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	Theorie	Versuch
C_{40}	69,79	70,12
H_{24}	6,97	7,31
O_{16}	23,24	22,57
	100,00	100,00.

Das dritte Harz (C) ist in Alkohol, Ammoniak und Kalilauge löslich, schmilzt halb bei 100°; seine Zusammensetzung ist:

	Theorie	Versuch
C_{40}	61,22	61,16
H_{24}	6,12	6,21
O_{16}	32,66	32,63
	100,00	100,00.

Jedes dieser Harze zeigt Aehnlichkeit mit in der Natur vorkommenden Harzen; aber sie enthalten sämmtlich weniger Wasserstoff und mehr Sauerstoff als diese. C. glaubt, dafs durch Behandlung der natürlichen Harze mit Salpetersäure analoge Körper, A, B, C, entstehen. Durch Behandlung von Pimarsäure mit Salpetersäure erhielt C. einen Körper, der ihm identisch mit dem Harz B zu sein schien und dessen Formel von der der Pimarsäure (C_{40} H_{30} O_4) durch Zutritt von O_6 und Austritt von H_6 erhalten werden kann.

Gutta percha.

Soubeiran hat folgende Mittheilungen darüber gegeben*):

Gutta percha wurde zuerst im Jahre 1843 von Hrn. Montgommerie von Singapore eingesandt. Sie ist dadurch besonders anwendbar, dafs sie in kochendem Wasser sich erweichen läfst und beim Erkalten die Formen, die man ihr giebt, beibehält und nicht bricht. Sie stammt von einem auf Singapore

*) Journal de Pharm. et de Chim. 3me sér. T. XX. p. 17.

wachsenden Baum, der nach White zu den Sapotaceen oder Ebenaceen gehört. Er beschreibt denselben als versehen mit einem ziemlich hohen geraden Stamm, der bis 3' Durchmesser hat. Das Holz ist sehr hart, die Blätter abwechselnd, gestielt, vornen oblong, etwas zugespitzt, an der Basis konisch, 5—6 Zoll lang. Die untere Seite derselben ist braunroth, mit einem dicken Flaum besetzt. Die Blüthen sind sitzend und je vier von einem kleinen, weifsen, 6theiligen Kelch eingeschlossen. Die Blumenkrone ist einblättrig, 6theilig; die 12 Staubfäden befinden sich am Schlunde der Blume in einer Reihe.

Man weifs nicht, auf welche Weise die Gutta percha von dem Baum gewonnen wird; es ist aber wahrscheinlich, dafs nach dem Fällen des Baumes man die eingetrockneten Lagen des Saftes abnimmt und in eine Masse vereinigt.

Sie kommt im Handel in verschiedenen Formen vor, theils mit Holz, theils mit Erde verunreinigt.

Sie besitzt eine schmutzig-weifse Farbe, schwachen Geruch und wenig Geschmack; sie ist unlöslich in Wasser. Die Farbe rührt von einer Substanz her, welche mit heifsem Wasser ausgezogen werden kann, das Gummi selbst bleibt grau oder weifs zurück. Es hat dann eine faserige, seidenglänzende Textur und fühlt sich zwischen den Fingern weich, fast klebrig an.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hart, lederartig, fast hornartig, biegsam. Bei 50° wird es sehr biegsam und zieht sich, wenn es stark ausgedehnt wurde, nur wenig wieder zusammen. Bei 65—70° wird es weich, sehr plastisch; einzelne Stücke lassen sich zusammenkneten und man kann ihm dann jede Form ertheilen; so kann man Medaillen darin abdrücken wie in Schwefel.

In festem Zustande widersteht es dem Messer wie Kautschuk. Es ist leichter als Wasser, aber schwerer als Kautschuk; spec. Gew. = 0,971.

Bei 150° wird Gutta percha durchsichtig, verliert die weifse

Farbe beim Erkalten und wird dunkelgrau und durchsichtig. Legt man es darauf in kaltes oder warmes Wasser, so erhält es sein ursprüngliches Ansehen wieder.

Es besitzt dieselbe Zusammensetzung wie Kautschuk, unterscheidet sich aber durch sein Verhalten zu Lösungsmitteln von demselben. Die Destillationsproducte beider Substanzen besitzen gleichen Geruch und die nämliche Zusammensetzung.

Schmilzt man es in einem Platingefäfs, so schäumt es, brennt mit leuchtender, rufsender Flamme und der Rückstand ist nach dem Auslöschen der Flamme verändert und schmierig.

Wasser, Weingeist, Laugen und Säuren sind ohne Wirkung auf dieses Gummi. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es, Salpetersäure verwandelt es unter Oxydation in eine gelbe Substanz. Aether, flüchtige Oele und Steinkohlentheeröl erweichen es in der Kälte und lösen es beim Erwärmen unvollständig auf. Terpentinöl löst es gut und man kann dasselbe durch Destillation wieder davon trennen. Es läfst sich gewifs in mancher Beziehung statt des Wachses anwenden.

Die Gutta percha, welche von der chinesischen Mission eingeführt wurde, hatte die Gestalt runder Brote und war an der Basis glatt. Beim Durchschneiden zeigte es sich, dafs man in weichem Zustande mehrere Lagen übereinander gelegt hatte.

Um die Hauptmasse der Gutta percha rein zu erhalten, löste sie Soubeiran in Terpentinöl, liefs absetzen und fällte mit Weingeist. Die abgeschiedene weiche Masse nahm alle ihre früheren Eigenschaften wieder an. Sie wurde getrocknet und gab dann bei der Analyse :

83,5—83,4 pC. Kohlenstoff und 11,3—11,5 Wasserstoff.

Die analysirte Substanz enthielt nur Spuren von Asche, dagegen wenig Sauerstoff, wahrscheinlich von einem Wassergehalt herrührend. Soubeiran nimmt hiernach die Formel an:

	berechnet
C_{12}	87,8
H_{10}	12,2.

Die Zusammensetzung des Kautschuks ist nach **Faraday**:

87,2 Kohlenstoff,

12,8 Wasserstoff.

Ueber die gallertartigen Pflanzenstoffe.

E. Frémy *) theilt vorläufig folgende Resultate seiner neuen Untersuchung über diese Stoffe mit :

Die gallertartigen Stoffe der Pflanzen gehen durch Einwirkung eines in denselben enthaltenen Fermentes, das F. *Pektase* nennt, in mehrere den Eigenschaften nach verschiedene Substanzen von gleicher Zusammensetzung über. Sie verhalten sich in dieser Beziehung dem Amylon ähnlich, das durch den Einflufs verschiedener Fermente in Dextrin, Zucker oder Milchsäure übergeht, die gleiche Zusammensetzung besitzen oder nur durch die Elemente von Wasser verschieden sind.

Der in der Reihe der gallertartigen Substanzen dem Amylon entsprechende Stoff, den man als den Ursprung aller folgenden Körper betrachten mufs, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Er kommt in dem Gewebe beinahe sämmtlicher Pflanzen als Begleiter der Cellulose vor, besonders reichlich findet er sich in dem Fleisch von Früchten und Wurzeln. F. nennt ihn *Pektose*.

Er besitzt die characteristische Eigenschaft, sich durch Sieden mit selbst sehr schwachen Säuren in einen in Wasser löslichen Körper (Pektin) zu verwandeln, sowie bei der Behandlung mit verdünnten kaustischen oder kohlensauren Alkalien *pektinsaure* Salze zu bilden. Hierdurch unterscheidet sich die Pektose vollkommen von der Holzfaser.

---

*) Journ. de Pharm XII. 12.

Als Beweis, dafs Pektose ein eigenthümlicher Körper und nicht etwa eine unlösliche Verbindung von Pektin mit Kalk sey, giebt F. folgenden Versuch an. Er liefs pektosehaltige Wurzelknollen 2 oder 3 Tage lang mit stark durch Salzsäure angesäuertem Wasser in Berührung, ohne dafs die Flüssigkeit mehr als unbedeutende Spuren von Pektin gelöst enthielt. Im Falle Pektose eine unlösliche Kalkverbindung von Pektin wäre, hätte dieselbe durch die Säure zersetzt und das freie Pektin sich lösen müssen. Endlich giebt F. an, dafs es ihm nicht gelungen sey, eine unlösliche Verbindung von Pektin mit Kalk oder phosphorsaurem Kalk darzustellen.

Je nach der Natur und der Menge der angewandten Säuren entstehen aus Pektose drei Körper, welche F. *Pektin*, *Parapektin* und *Metapektin* nennt.

Pektin erhält man, wenn man 2—3 Minuten lang eine verdünnte Lösung von Aepfelsäure oder Citronensäure mit pektosehaltigen Früchten oder Wurzeln kocht. Die Lösung wird mit Alkohol wiederholt gefällt und das Pektin als gallertartiger durchsichtiger Niederschlag erhalten. Reiner erhält man es durch blofses Fällen des Saftes sehr reifer Früchte mit Alkohol. Die Eigenschaften des Pektins sind bekannt; F. betrachtet es als rein, wenn es durch Kochen mit Barytwasser vollständig in pektinsauren Baryt übergeht, so dafs nach Zusatz von Säure keine Spur einer organischen Substanz gelöst bleibt. Ein solches Pektin darf nicht mehr als 0,7—0,8 pC. Asche enthalten.

Durch mehrstündige Einwirkung von kochendem Wasser geht das Pektin vollständig in eine neue Substanz über, welche Frémy *Parapektin* nennt. Dasselbe unterscheidet sich hauptsächlich von Pektin dadurch, dafs es durch Bleizucker vollständig aus der Lösung gefällt wird, während Pektin damit keine Trübung erzeugt.

Verdünnte Säuren verwandeln in der Wärme Pektin in *Metapektin* um. Dasselbe ist in Wasser löslich, unlöslich in

Alkohol, wie die vorhergehenden Körper, aber es röthet schwach Lackmuspapier und besitzt die characteristische Eigenschaft, durch Chlorbarium gefällt zu werden.

Durch längeres Kochen der drei vorher beschriebenen Modificationen des Pektins mit selbst verdünnten Säuren zersetzen sich dieselben. Zu Anfang entsteht eine Verbindung mit der angewandten Säure, welche durch Alkohol gallertartig, wie das Pektin selbst, gefällt wird. Später bildet sich eine in Wasser lösliche Säure, die unter dem Namen *Parapektinsäure* beschrieben wird.

Hiermit schliefst sich die eine Reihe der aus Pektose entstehenden Substanzen; eine andere Reihe enthält in kaltem Wasser unlösliche gallertartige Substanzen, die deutlich Lackmus röthen.

Alle Körper der ersteren Reihe gehen in die zweite durch Behandlung mit kaustischen oder kohlensauren Basen über, oder auch durch den Einfluſs des Pektase genannten Fermentes. Bringt man nämlich zu einer Pektinlösung eine geringe Menge von Pektase und erhält eine Temperatur von etwa 30°, so geht die Lösung bald in eine gallertartige, ziemlich consistente Masse über. Diese *Pektingährung* besitzt nach F. grofse Aehnlichkeit mit der Milchsäuregährung.

Durch sehr verdünnte Kalilauge erleidet Pektin dieselbe Veränderung. Den zuerst hierbei entstehenden gallertartigen Körper nennt E. *Pektosinsäure*, den zweiten *Pektinsäure*. Erstere Säure unterscheidet sich von letzterer durch ihre Löslichkeit in kochendem Wasser; sie kommt in beinahe sämmtlichen Pflanzengallerten vor, geht aber durch Einwirkung des kochenden Wassers, oder durch Alkalien, oder Pektase in Pektinsäure über.

Die Pektinsäure kommt nur zuweilen in den Pflanzen fertig gebildet vor und ist in diesem Falle mit Kalk verbunden. Sie besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich in einer grofsen Anzahl neutraler oder saurer Salze aufzulösen und durch Alkohol fällbare gallertartige Verbindungen mit denselben zu bilden.

Es bleibt nun noch eine letzte Periode der Umsetzung der gallertartigen Stoffe zu erwähnen übrig; nachdem dieselben nämlich aus dem in Wasser löslichen Zustande in den unlöslichen übergegangen sind, werden sie abermals sehr leicht löslich und erhalten einen so stark sauren Character, wie die stärksten organischen Säuren.

Kocht man Pektinsäure mit vielem Wasser einige Stunden lang und ersetzt die verdampfte Flüssigkeit, so scheint dieselbe nach und nach zu verschwinden, indem sie in eine leicht lösliche Säure übergeht, der Fr. den Namen *Parapektinsäure* giebt. Dieselbe Umwandlung erleiden alle pektinsauren Salze, selbst das Bleisalz. Mit Baryt oder Strontianwasser giebt diese Säure einen starken flockigen Niederschlag. Setzt man das Kochen mehrere Tage fort, so findet eine weitere Umwandlung statt; es entsteht *Metapektinsäure*, welche nun nicht mehr die Eigenschaft besitzt, Barytwasser zu fällen. Diese Säure bildet das letzte Glied der Reihe.

Diese beiden Säuren besitzen die sonderbare Eigenschaft, weinsaures Kupferoxyd-Kali nach der Art des Zuckers beim Kochen zu zersetzen. Fr. überzeugte sich sowohl durch den Polarisationsapparat von Biot, als auch durch Einwirkung von Hefe, dafs diese Säuren keinen Zucker enthalten.

Fr. stellte hierauf Beobachtungen an, ob diese Substanzen bei dem Acte der Vegetation nicht ähnliche Umsetzungen erlitten. Er fand dabei, dafs die grünen Früchte eine grofse Menge von Pektose enthalten, welche bei vorschreitendem Reifen in Pektin übergeht, das später sich vollständig in Metapektinsäure verwandelt. Es ist in diesem Falle Pektase, welche die Verwandlung dieser Substanzen bewirkt, und Fr. konnte durch Einwirkung von Pektase auf eine Pektinlösung in einem hermetisch verschlossenen Glas zuerst Pektosinsäure, hierauf Pektinsäure und endlich Metapektinsäure entstehen sehen. Es fand demnach

auf diese Weise dieselbe Umwandlung des Pektins statt, welche Fr. beim Reifen der Früchte beobachtete.

In folgender Tabelle giebt Frémy die Formeln der im vorhergehenden angeführten Substanzen:

	Formel: der Substanz	des Bleisalzes	Bleioxyd in 100 Thln. dieses Salzes
Pektose	"	"	"
Pektin	$C_{64}H_{40}O_{56},8HO$	"	"
Parapektin	$C_{64}H_{40}O_{56},8HO$	$C_{64}H_{40}O_{56},7HO,PbO$	10,6
Metapektin	$C_{64}H_{40}O_{56},8HO$	$C_{64}H_{40}O_{56},6HO,2PbO$	19,3
Pektosinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28},3HO$	$C_{32}H_{20}O_{28}HO,2PbO$	33,3
Pektinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28},2HO$	$C_{32}H_{20}O_{28},2PbO$	33,8
Parapektinsäure	$C_{24}H_{15}O_{21},2HO$	$C_{24}H_{15}O_{21},2PbO$	40,5
Metapektinsäure	$C_8H_5O_7,2HO$	$C_8H_5O_7,2PbO$	67,1

Die Formel dieser Substanzen ist demnach ein Multiplum von $C_8H_5O_7$ nebst einer gewissen Anzahl von Wasseräquivalenten.

Ueber die Holzfaser und einige derselben isomere (?) Körper.

Pöumarède und Figuier *) haben die Holzfaser verschiedener Pflanzen einer neuen Analyse unterworfen. Sie betrachten dieselbe als von allen Beimengungen befreit, wenn sie durch concentrirte Schwefelsäure nicht mehr geschwärzt wird. Zu ihrer Darstellung zertheilen P. und F. mittelst einer Korkfeile Holz in dünne Fasern, waschen dieselben zuerst mit Seifensiederlauge, welche sie hierauf durch Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit verdünnter Salzsäure entfernen. Sie bringen nun die

*) Journ. de Pharm. XII. 81.

Fasern mit Kochsalzlösung zusammen, und waschen sie hierauf mit verdünnter Kalilauge aus. Die Fasern werden abermals mit verdünnter Salzsäure längere Zeit in Berührung gebracht und zuletzt mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nachdem sie noch mit Alkohol und Aether behandelt wurden, können sie mit concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung zusammen gebracht werden. Diese Fasern sind weifs, seideglänzend und besitzen organische Structur. Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Holzfaser:

	Pappel			Buche	Filtrirpapier		Baumwolle		Flachs
Kohlenstoff	43,53	43,79	44,32	43,85	43,87	43,84	43,46	43,10	43,92
Wasserstoff	6,25	6,36	6,08	6,22	6,12	6,22	6,38	6,43	6,01
Sauerstoff	50,22	49,85	49,60	49,93	50,01	49,94	50,16	50,45	50,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Papyrin nennen P. und F. die Substanz, welche man durch Eintauchen der Holzfaser in concentrirte Schwefelsäure erhält. Taucht man Filtrirpapier in Schwefelsäure von 66° und wäscht die Säure mit viel Wasser, zuletzt mit Ammoniak aus, so erhält man eine membranartige Substanz, die beim Trocknen pergamentartig wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nicht verschieden von der der Holzfaser:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,30	43,89	44,44
Wasserstoff	6,28	6,27	6,23
Sauerstoff	50,42	49,84	49,33
	100,00	100,00	100,00.

Gallertartige Substanz des Holzes. Die Seifensiederlauge, worin das gewaschene Holz längere Zeit gelegen hatte, wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gesättigt. Durch den Einflufs des gebildeten Chlornatriums setzt sich der Niederschlag leicht ab. Er wurde mit Wasser ausgewaschen, abermals in verdünntem Natron gelöst und unter Zusatz von Alkohol mit Salzsäure gefällt. Nachdem er in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure und Alkohol gefällt worden, behandelten P. und F. denselben

noch mit Alkohol und Aether. Nach dem Trocknen bei 120° war seine Zusammensetzung:

	Pappel			Buche	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	43,87	43,15	43,94	43,01	43,78
Wasserstoff	6,32	6,05	6,15	6,15	5,86
Sauerstoff	49,81	50,80	49,91	50,84	50,36
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieser Körper weicht daher in seiner Zusammensetzung wenig oder nicht von der Holzfaser ab, aber seine Eigenschaften sind ganz verschieden. Mit heifsem Wasser bildet er nach längerer Zeit einen Schleim, durch Jod wird er nicht gefärbt, er löst sich in Kalilauge leicht auf.

Pektin. P. und F. stellten ferner Pektin aus der Enzianwurzel dar, indem sie dieselbe erst mit Wasser, und hierauf mit verdünnter Essigsäure auszogen. Der Rückstand wird längere Zeit mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser bei 80—90° behandelt und die Lösung mit Alkohol versetzt, wodurch eine membranartige zähe Gallerte niederfällt, die man nochmals in Wasser löst, durch Alkohol fällt und mit Aether auszieht. Dieses „normale" Pektin hinterläfst beim Einäschern 8—9 pC. Asche, die viel Eisen enthält. Aufser durch Alkohol wird das Pektin aus seiner wässerigen Lösung auch durch schwefelsaures Natron, Kupferoxyd, concentrirte Kalilauge etc. gefällt und hält hierbei einen Theil des Fällungsmittels hartnäckig zurück. P. u. F. glauben, dafs das Pektin sich ohne seine chemische Natur zu ändern in verdünnten Alkalien löse und unverändert durch Säuren wieder gefällt werde. Die von Braconnot entdeckte Pektinsäure halten P. u. F. nur für Pektin, das durch anhängende Salzsäure sauer reagirt.

Zusammensetzung des Pektins bei 120°:

	Aus Enzianwurzel		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,72	43,47	44,37
Wasserstoff	5,81	5,89	6,07
Sauerstoff	50,47	50,64	49,56
	100,00	100,00	100,00.

Nach dem Auflösen desselben in Alkalien und Fällen mittelst Salzsäure und Alkohol, bei 120° getrocknet:

	Enzianwurzel		Möhren	
	I.	II.		
Kohlenstoff	43,30	43,04	43,47	43,19
Wasserstoff	5,65	5,60	5,63	5,69
Sauerstoff	51,05	51,36	50,90	51,52
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Obgleich nun diese Analysen deutlich zeigen, dafs in der Pektinsäure Sauerstoff und Wasserstoff nicht in dem Verhältnifs wie in der Holzfaser (8 : 1) vorkommen, sondern dafs von ersterem weit mehr vorhanden ist, so nehmen doch P. und F. an, dafs Pektin und Pektinsäure gleiche Zusammensetzung mit der Holzfaser besäfsen. Den geringeren Gehalt an Wasserstoff erklären sie dadurch, dafs das Eisenoxyd, das sich unter den feuerbeständigen Beimengungen des Pektins in grofser Menge befindet, sich auf Kosten von Wasserstoff des Pektins in Eisenoxydul verwandle. Wie dem aber auch seyn mag, die Analysen zeigen, dafs die Zusammensetzung der Pektinsäure nicht identisch ist mit der der Holzfaser.

Nach einigen Betrachtungen über den Einfluss des Pektins bei den Vegetationserscheinungen bemerken P. u. F. schliefslich, dafs es unmöglich sey, das Aequivalent der Holzfaser und überhaupt der organisirten Substanzen zu bestimmen, indem *„die organisirten Producte dem Gesetz der bestimmten Proportionen nicht folgen.“* Sie umgehen somit die Schwierigkeit, die von ihnen gefundene Zusammensetzung der Holzfaser und der Pektinsäure durch die nämliche Formel auszudrücken.

Schiefsbaumwolle.

Die Schiefsbaumwolle (Pyroxylin) hat durch ihre merkwürdigen Eigenschaften die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen, welche sie theils analysirten, theils aber auch aufserdem genauer untersuchten. Die Analysen weichen indessen nicht unbeträchtlich von einander ab und die aus denselben berechneten Formeln sind noch weit mehr von einander verschieden. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Resultate der Analysen und der von den Verfassern berechneten Formeln:

		berechnet nach			berechnet nach	
	Péligot	$C_{12}H_9O_9,3NO_5$	Kerckhoff u. Reuter	$C_{12}H_7N_3O_{21}$	$C_{24}H_{18}N_6O_{42}$
Kohlenst.	22,3—23,2	22,8	21,6—25,0	24,9	24,6
Wasserstoff	2,6—2,9	2,8	2,5— 2,6	2,4	2,2
Stickstoff	„ „	13,6	13,8—14,3	14,5	14,4
Sauerstoff	„ „	64,7	„ „	58,2	58,8
		100,0		100,0	100,0.

	Schmidt u. Hecker.	$C_{24}H_{16}N_6O_{41}$	Pelouze	$C_{24}H_{17}N_5O_{43}$
Kohlenstoff	24,8—26,1	25,8	25,2—25,8	25,4
Wasserstoff	2,7— 2,9	2,9	2,9— 3,2	3,0
Stickstoff	12,3—13,5	12,5	12,6—13,0	12,3
Sauerstoff	„ „	58,8	„ „	59,3
		100,0		100,0.

	Ransome	$C_{12}H_9N_3O_{20}$	Fehling $C_{12}H_{10}N_2O_{20}$	Schönbein u. Böttger	$C_6H_6N_2O_{13}$
Kohlenstoff	26,2	26,8	26,7	27,4	28,1
Wasserstoff	3,1	2,9	3,7	3,5	3,1
Stickstoff	10,3	10,5	10,4	14,3	14,5
Sauerstoff	„	59,8	59,2	54,8	54,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

	Gladstone	$C_{24}H_{11}N_5O_{40}$
Kohlenstoff	26,1—27,9	26,2
Wasserstoff	3,2— 3,3	2,7
Stickstoff	13,1—14,1	12,8
Sauerstoff	„ „	58,3
		100,0.

Diese grofsen Verschiedenheiten sind theils in der Schwierigkeit der Analyse, mehr aber wohl in einer Beimengung von unveränderter Baumwolle begründet. W. Crum *) gelangte durch die Analyse der Schiefsbaumwolle zu der Formel: $C_{12} H_7 O_7$, 3 NO_5, indem er auf die beigemischte unveränderte Baumwolle Rücksicht nahm und die hiernach berechnete Zusammensetzung stimmt verhältnifsmäfsig gut mit den Analysen von Kerckhoff und Reuter überein. Die Richtung der Abweichungen der Analyse ist hiernach ferner so, wie man sie erwarten mufs. Diese Formel verlangt nämlich:

C_{12}	24,2
H_7	2,4
N_3	14,1
O_{22}	59,3
	100,0.

Hiernach müssen 100 Thle. trockner Baumwolle 180 Thle. trockne Schiefsbaumwolle liefern. Pelouze **) erhielt 175 Thle.; Schmidt und Hecker ***) 169, Kerckhoff und Reuter †) 176,2, W. Crum 178 Thle Schiefsbaumwolle.

Bei der Explosion der Schiefsbaumwolle wurde meistens eine Cyanbildung beobachtet. Schmidt und Hecker erhielten bei der Explosion in der Toricelli'schen Leere aus 1 Grm. Schiefsbaumwolle 588 Cub. Cent. Gas, bei 0° und 760 C. M. Bar. In 100 Thln. dieses Gases waren enthalten 20,8 CO_2, 17,2 NO_2, 37,6 CO, 4,0 N, 4,6 CH, 15,8 HO.

Die Temperatur, bei der die Substanz getrocknet wurde, ist nicht ohne Einfluss auf die Zusammensetzung derselben. Schmidt und Hecker trockneten bei 90—100° im trocknen

*) Diese Ann. Bd. LXII. S. 240.

**) Compt. rend. XXIII. p. 892.

***) Journ. für pract. Chem. XL. S. 258.

†) Ebendaselbst. S. 272.

Luftstrom oder im luftleeren Raum. Kerckhoff und Reuter dagegen bei einer 15° C. nicht überschreitenden Temperatur im leeren Raum. Pelouze analysirte einen bei 40—50° getrockneten Körper, Péligot's Substanz war bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raum getrocknet.

Kerckhoff und Reuter bemerken, dafs im luftleeren Raume vollkommen getrocknetes Pyroxylin bei 100° eine sehr langsame Zersetzung und Gewichtsabnahme erleidet, die nach 2 Stunden 4,8 pC., nach 12 Stunden 20,9 pC. betrug. Ist das Pyroxylin nicht vollständig im leeren Raum getrocknet, so fängt die Zersetzung schon unter 100° an. Befindet sich die Substanz dabei in Berührung mit Wasserdämpfen oder feuchter Luft, so entwickeln sich viel salpetersaure Dämpfe und der Verlust beträgt 24,2—29,6 pC. Der Kohlenstoffgehalt der rückbleibenden Substanz wechselt je nach dem stattgehabten Verlust zwischen 33,1 und 34,0, der Wasserstoffgehalt zwischen 3,7 und 4,2 pC., der Stickstoffgehalt zwischen 6,5 und 6,8.

Kerckhoff und Reuter geben diesem Rückstand den Namen Typhoxylin und die Formel: $C_{12}\ H_8\ NO_{15}$. Er ist weifs, fängt bei 150° an sich zu bräunen und verpufft bei höherer Temperatur unter Hinterlassung von etwas Kohle.

Die Schiefsbaumwolle wird von reinem Aether nicht aufgelöst, bildet aber mit Alkohol und Aether eine schleimartige Masse (Ménard und Flores Domonte). Dagegen löst sie sich in Essigäther meistens vollständig auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst Schiefsbaumwolle, aber viel schwieriger als Baumwolle, auf. Die Lösung entwickelt bei 100° Gas und färbt sich später braun. (Kerckhoff und Reuter.)

Die Zersetzung der Schiefsbaumwolle durch Kali wurde von Kerckhoff *) untersucht. Feuchtes Pyroxylin löst sich in

*) Journ. für pract. Chem. XL. 284.

mäfsig concentrirter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf; bei 60° weit rascher. Beim schwachen Uebersättigen der Lösung mit Essigsäure entwickelt sich Stickoxyd; von schwefelsaurem Eisenoxydul wird sie dunkel gefärbt. Nach Zusatz von Essigsäure bringt essigsaures Bleioxyd einen schwach gelblichen Niederschlag hervor und in der filtrirten Lösung bewirkt basisch-essigsaures Bleioxyd eine neue Fällung. Bei einer Bereitung, bei der die Temperatur etwas höher gesteigert wurde, erhielt K. einen Bleiniederschlag, der mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Säure zeigte nun die Reactionen der Weinsäure. Die im Wasserbade abgedampfte Flüssigkeit hinterliefs einen Syrup, der zu einer porösen gelbbraunen Masse aufschwoll und in Wasser und verdünntem Alkohol löslich war. Seine Zusammensetzung war:

	berechnet	gefunden
C_8	34,04	33,86
H_5	3,55	3,56
O_{11}	62,41	62,58
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der der *Turgelsäure* Frémy's überein, welche indessen aus Weinsäure erst in weit höherer Temperatur entsteht.

Der mittelst basisch-essigsaurem Bleioxyd aus der angesäuerten Kalilösung erhaltene Niederschlag hatte nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden
C_{12}	7,36	7,37
H_6	0,61	0,66
O_{15}	12,26	12,26
7 PbO	79,77	79,65
	100,00	100,00.

Demnach 2 (3 PbO, C_4 H_2 O_5) + PbO, C_4 H_2 O_5.

Ein anderes Mal wurde bei der Analyse des durch essigsaures Bleioxyd aus der angesäuerten Kalilösung erhaltenen Niederschlags gefunden :

	berechnet	gefunden	
C_4	14,15	14,06	14,11
H_2	1,18	1,21	1,15
O_4	18,87	18,87	18,88
PbO	65,80	65,86	65,86
	100,00	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der des citraconsauren Bleioxyds überein.

Gladstone *) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Pyroxylin untersucht. Salpetersäure von 1,45 löst Pyroxylin auf, während rauchende Salpetersäure ohne Wirkung auf dasselbe ist. Wasser fällt aus der Lösung eine Substanz, welche mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes verbrennt, nun auch von stärkerer Salpetersäure (1,5) gelöst wird; ebenso von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte; beim Erwärmen damit tritt Verkohlung ein. Bei der Darstellung erhält man aus 100 Thln. Pyroxylin nur 61—59 Thle. dieses Körpers. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure geht dieser Körper wieder vollständig in Pyroxylin über und nimmt hierbei wieder das frühere Gewicht an. Dasselbe Product erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,45 auf Baumwolle. Die Analyse desselben führte zur Formel : $C_{24}\ H_{17}\ \left.\begin{matrix} \\ 3\ NO_4 \end{matrix}\right\} O_{20}$.

Es würden hiernach bei der Behandlung der Schiefsbaumwolle mit Salpetersäure 3 Aeq. Salpetersäure austreten und 3 Aeq. Wasser eintreten.

*) Philos. Magazin. 1847.

Einwirkung der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf einige organische Substanzen.

Cahours *) hat salicylsaures Methyloxyd und Salicylsäure, sowie Anisinsäure, Cuminsäure etc. der Einwirkung einer Mischung gleicher Gewichtstheile rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ausgesetzt und dabei folgende Producte erhalten. Läfst man salicylsaures Methyloxyd tropfenweise in die kalt gehaltene Mischung fallen, so erhält man eine orangefarbene, vollkommen durchsichtige Flüssigkeit. Auf Zusatz der 10fachen Wassermenge scheidet sich eine hellgelbe schwere Materie ab, die in Wasser auch in der Wärme kaum löslich ist, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen und in blafsgelben, krystallinischen Schuppen wieder abgesetzt wird. Die Formel desselben ist: C_{16} (H_6 N_2 O_8) O_6, wonach es salicylsaures Methyloxyd ist, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Untersalpetersäure vertreten sind.

Durch längere Einwirkung des Gemisches erhält man eine andere Substanz, die man durch: C_{16} (H_5 N_2 O_{12}) O_6 darstellen kann.

Durch Kalilauge werden beide Producte zersetzt und es entsteht eine der Pikrinsäure isomere Substanz, von welcher sie indessen durch ihre Eigenschaften sich vollkommen unterscheidet.

Die dem salicylsauren Methyloxyd isomere Anisinsäure giebt bei Behandlung mit dem Säuregemenge gleichfalls eine Säure: C_{16} (H_5 N_2 O_{12}) O_6, die mit Kali und Ammoniak Salze von grofser Schönheit bildet.

Benzoësäure mit dem 12—15fachen Gewicht obiger Mischung bei gelinder Wärme behandelt, giebt eine krystallisirte Substanz: C_{14} (H_4 N_2 O_8) O_4, demnach Binitrobenzoësäure.

*) Compt. rend. XXIV. 553.

Cuminsäure giebt bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure 1 Aeq. Wasserstoff ab, das durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt wird. Wendet man aber obiges Gemenge an, so treten 2 Aeq. Wasserstoff aus und 2 Aeq. Untersalpetersäure ein, so dafs ein Körper entsteht: C_{20} (H_{18} N_2 O_8) O_4.

Salicylsäure giebt, mit derselben Mischung behandelt, zuerst Indigsäure (Nitrosalicylsäure), wenn man gut abkühlt; bei erhöhter Temperatur findet eine heftige Einwirkung statt und man erhält zuletzt Kohlenstickstoffsäure (Nitrophenissäure). Es findet dabei eine Entwickelung von Kohlensäure statt.

Durch dieselbe Mischung verwandelt sich ferner Benzoën C_{14} H_6 in einigen Minuten in Binitrobenzoën: C_{14} H_6 N_2 O_4; Deville erhielt dasselbe bei Anwendung von rauchender Salpetersäure, allein erst nach sehr langem Kochen.

Behandelt man Mesithylen mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, so erhält man sogleich und ohne Temperaturerhöhung eine in gelinder Wärme sublimirbare, krystallisirte weifse Substanz. Die Formel derselben ist: C_6 H_3 NO_4, während die des Methylens: C_6 H_4 ist. Die Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt daher auf die meisten organischen Substanzen in der Art ein, dafs Wasserstoff austritt, der durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Untersalpetersäure ersetzt wird und zwar ist diese Anzahl gröfser als bei der alleinigen Einwirkung von Salpetersäure.

Cahours fügt am Schlusse hinzu, dafs Cumen bei gleicher Behandlung Binitrocumen liefert, woraus durch Schwefelammonium zwei neue Alkaloïde entstehen, welche C. Cumin und Nitrocumin nennt.

Sobrero *), sowie früher Flores do Monte und Ménard **) haben durch Behandlung des Mannits mit einem

*) L'Institut. XV. 59.

**) Compt. rend. XXIV.

Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure eine krystallisirbare Substanz erhalten. Eine nicht krystallisirbare Substanz dagegen erhält man aus Milchzucker, eine ähnliche aus Rohrzucker; die Formel der letzteren ist nach Sobrero: $C_{12} H_8 O_8$, $2 NO_5$. Alle diese Körper verpuffen durch einen starken Schlag mit dem Hammer.

Sobrero hat ferner die Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin untersucht. Giefst man eine Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure von 66° und 1 Vol. Salpetersäure von 43° zu syrupartigem Glycerin, so findet eine heftige Oxydation statt. Bringt man dagegen umgekehrt Glycerin tropfenweise zu obiger Mischung der Säuren und kühlt ab, so löst sich dasselbe ohne bemerkbare Reaction auf und auf Wasserzusatz fällt eine ölartige Substanz nieder, die man mehrmals mit Wasser auswäscht. Sie löst sich vollständig in Alkohol und wird durch Wasser wieder gefällt. Auch durch Auflösen in Aether und Abdampfen läfst sie sich reinigen und über Schwefelsäure trocknen. Sie ist dann ein gelbes olivenfarbiges Oel ohne Geruch, von scharfem aromatischem Geschmack. Ein wenig davon auf die Zunge gebracht, erregt anhaltende Migräne und S. tödtete mit einer geringen Menge davon einen Hund. Beim Erhitzen detonirt diese Substanz.

Zusammensetzung der Zuckerasche.

Thomas Richardson *) hat bei der Analyse der Asche des rohen, braunen Zuckers folgende Resultate erhalten: Aschenprocente 1,33.

	gefunden		berechn. n. Abzug von Kohlensäure
Kali	22,84	Kali	19,42
Natron	7,69	Kalk	14,67

*) Phil. Mag. 3. sér. Vol. 31. p. 336.

	gefunden		berechn. n. Abzug von Kohlensäure
Kalk	13,69	Magnesia	10,72
Magnesia	10,00	Eisenoxyd	6,55
Eisenoxyd	6,11	Kupferoxyd	0,71
Kupferoxyd	0,66	Chlorkalium	8,03
Mangan	Spuren	Chlornatrium	15,46
Schwefelsäure	10,12	Schwefelsäure	10,85
Kieselerde	12,68	Kieselerde	13,59
Kohlensäure	2,32		100,00.
Chlor	12,20		
	98,31.		

Asche der Molasse.		berechn. n. Abzug von Kohle und Kohlensäure	
Kali	30,50	Kali	36,23
Natron	11,30	Kalk	12,72
Kalk	10,42	Magnesia	11,14
Magnesia	9,13	Eisenoxyd	2,62
Eisenoxyd	2,15	Chlorkalium	1,58
Schwefelsäure	6,48	Chlornatrium	25,87
Chlor	13,33	Schwefelsäure	7,91
Kohlensäure	10,04	Kieselerde	1,93
Kieselerde	1,58		100,00.
Kohle	11,78		
Kupfer und Mangan	Spuren		
	106,71.		

e) Analytische Beiträge.

Quantitative Bestimmung der salpetersauren Salze, namentlich des Salpeters.

Die Bestimmung des Gehalts des rohen Salpeters an salpetersaurem Kali ist eine in der Technik häufig vorkommende

Aufgabe. In Frankreich bestimmt man denselben durch Behandlung des rohen Salpeters mit einer gesättigten Lösung von reinem Salpeter, wobei Kochsalz und Chlorkalium sich lösen. Diese Methode ist jedoch mit mehreren Fehlern behaftet und Gossart*) hat daher folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man vermischt eine bekannte Menge des rohen Salpeters mit Schwefelsäure und bringt eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, bis nach dem Erhitzen eine Probe mit Ferrocyankalium kein Eisenoxydul mehr anzeigt. Auf dasselbe Princip gegründet, giebt Pelouze **) folgende Methode an. Er fand durch Versuche, dafs 2 Gramme reines Eisen (Clavierdraht) nach dem Auflösen in 80—100 Grammen Salzsäure, 1,212 Grm. bis 1,220, im Mittel demnach 1,216 Grm. reinen Salpeter erfordern, um vollständig in Eisenoxydsalz übergeführt zu werden. Es entwickelt sich hierbei Stickoxydgas und es erfordern 6 Aeq. Eisen 1 Aeq. Salpeter, wie folgende Gleichung zeigt:

$$6(FeCl) + NO_5 KO + 4HCl = 4HO + KCl + NO_2 + 3(Fe_2Cl_3).$$

P. fand, dafs die Gegenwart von Chlorüren und Sulfaten, wie sich erwarten liefs, keinen Einfluss bei dieser Zersetzung äufsert.

Seine Methode ist nun folgende:

Man löst 2 Gramme Claviereisendraht in einem Kolben von etwa 150 Cub. Centimeter Inhalt in 80 bis 100 Grammen concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme auf, wobei man den Kolben mit einem Kork, durch den eine ausgezogene Glasröhre geht, verschliefst. Sobald das Eisen aufgelöst ist, bringt man 1,200 Grm. des zu prüfenden Salpeters hinzu, setzt wieder den Kork auf und kocht. Die Flüssigkeit bräunt sich stark, und reichliche Dämpfe von Salzsäure und Stickoxydgas treten durch die Glasröhre aus. Bald aber hellt sich die Flüssigkeit auf und

*) Compt. rend. 1847. Nr. 1.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 133.

nach 5 oder 6 Minuten langem Kochen ist die Flüssigkeit vollkommen hell geworden. Man gießt dieselbe, nebst dem Auswaschwasser, in einen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt, den man beinahe vollkommen mit Wasser anfüllt. Das noch vorhandene Eisenoxydul wird nun nach dem Verfahren von Margueritte *) bestimmt. Man setzt nämlich eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali so lange zu, bis die Lösung eine schwach rosenrothe Färbung angenommen hat. Ist diese Lösung z. B. so, dafs 25 Cub. Centimeter erforderlich sind, um 0,500 Grm. Eisen in das höhere Oxyd überzuführen und hat man in dem vorherbeschriebenen Versuch 10 Cub. Cent. davon gebraucht, so waren noch $\frac{10 . 0{,}5}{25} = 0{,}2$ Eisen als Oxydul vorhanden, welche demnach von den 2 Grammen Eisen abgezogen werden müssen. 1,8 Grammen Eisen sind demnach durch 1,200 Grm. rohen Salpeter höher oxydirt worden, 1 Gramm Eisen erfordert nach den früher angeführten Versuchen 0,608 Grm. reinen Salpeter; es war mithin $1{,}8 \times 0{,}608$ Grm. reiner Salpeter = 1,094 Grm. vorhanden oder $\frac{1{,}094 . 100}{1{,}200} = 91{,}2$ pC. reiner Salpeter.

Man sieht hieraus, dafs es wesentlich ist, die Luft abzuhalten, damit das Stickoxydgas nicht durch Absorption von Sauerstoff daraus in salpetrige Säure übergeht und von Neuem Eisen höher oxydirt. Dieſs ist in obigem Verfahren dadurch vermieden, dafs man den Salpeter in die mit Wasserstoffgas, das sich bei dem Auflösen des Eisens entwickelt, gefüllte Flasche bringt.

Indessen wird hierbei nicht der Gehalt an salpetersaurem Kali allein bestimmt, sondern alle vorhandene Salpetersäure, die indessen in dem rohen Salpeter beinahe nur mit Kali verbunden ist.

Nach derselben Methode lassen sich alle salpetersauren Salze analysiren, man erhält den Gehalt an Salpetersäure bis auf

*) Diese Annalen. Bd. LX. S. 369.

0,002—0,003 genau; ebenso Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, die zur Darstellung der Schiefsbaumwolle dienen, oder gedient haben.

Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen.

Péligot *) modificirt das Verfahren der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp in folgender Weise. Er verbrennt die gewogene Substanz mit Natronkalk und fängt das entweichende Ammoniak in einem bestimmten Volum von Schwefelsäure auf, deren Stärke man genau kennt. (Auf 1 Liter Wasser 61,25 Grm. $SO_3 + HO$). Die Säure wird durch wenig Lackmustinctur geröthet und nun mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser in der Art gesättigt, dafs man die hierzu nothwendige Menge genau mifst. Dieselbe Kalklösung wird ferner mit der titrirten Schwefelsäure neutralisirt und aus dem Verhältnifs der Menge der Ammoniakgehalt berechnet.

Als Beispiel führt Péligot die Analyse des Oxamids an: 0,417 Grm. Substanz; 10 Cub. Cent. Schwefelsäure sättigen 33,5 Theile der Kalklösung.

10 Cub. Cent. derselben Säure nach der Verbrennung nur noch 8,5 Thle. Kalklösung.

33,5—8,5 = 25 Thle. Kalklösung sind hiernach der erhaltenen Ammoniakmenge äquivalent, oder $\frac{25 \times 10}{33,5} = 7,46$ Cub. Cent. Säure wurden von Ammoniak gesättigt.

Da nun 10 Cub. Cent. Säure 0,175 Grm. Stickstoff entsprechen, so waren 0,130 Grm. Stickstoff vorhanden, oder 31,3 pC. Die Rechnung erfordert 31,7.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. XI. p. 334.

Schwefelbestimmung.

Heintz *) giebt hierzu folgende Methode an:

Man füllt ein gewöhnliches, an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr zur Hälfte mit geglühten Kupferdrehspänen an und oxydirt das Kupfer möglichst vollständig im Sauerstoffstrom. Nun bringt man das Schiffchen mit der gewogenen Substanz in das Rohr und legt einen Will'schen Kugelapparat, der mit schwefelsäurefreier Kalilauge gefüllt ist, entweder mittelst eines Korkes vor, oder man zieht das vordere Ende der Verbrennungsröhre in der Art aus, dafs man den Kugelapparat durch eine Kautschukröhre verbinden kann. Man verbrennt nun wie gewöhnlich im Sauerstoffstrom und bringt hierauf die vorgelegte Kalilauge in eine geräumige Flasche, worin sich eine Lösung von chlorsaurem Kali in verdünnter Salzsäure befindet und verschliefst dieselbe sogleich durch einen Glasstöpsel. Das in dem Verbrennungsrohr enthaltene Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd, Kupferoxyd und metallischem Kupfer wird mit dieser Mischung in einem Becherglase übergossen und in gelinder Wärme vollständig aufgelöst. Im Falle etwas ungelöst bleibt, filtrirt man die Flüssigkeit ab und schlägt mittelst Chlorbarium die Schwefelsäure nieder.

Die Methode beruht darauf, dafs der Schwefel der organischen Substanzen bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom sich in ein Gemenge von Schwefelsäure und schwefliger Säure verwandelt, welche theils vom Kupferoxyd, theils von der Kalilauge aufgenommen werden. Das schwefligsaure Kali wird durch Oxydation mittelst chlorsauren Kali's und Salzsäure in schwefelsaures Kali verwandelt. Heintz erhielt bei 3 Schwefelbestimmungen des Taurins 25,68, 25,66 und 25,49 pC. Schwefel. Die Theorie verlangt 25,60 pC. Schwefel nach der Formel

*) Pogg. Ann. Bd. 71. S. 145.

Redtenbachers: $C_4 H_7 NO_6 S_2$. Er hält die Methode für sehr anwendbar bei der Untersuchung der sogenannten Proteïnverbindungen, die nur wenig Schwefel enthalten.

Wenn eine schwefelhaltige Substanz beim Verbrennen Asche zurückläfst, welchen Fall Heintz nicht in Betracht gezogen hat, müfste man auch diese von dem Schiffchen zur übrigen Schwefelsäure bringen und diefs dürfte selbst bei der Analyse von sogenannten Proteïnsubstanzen nicht vernachlässigt werden, da in ihnen das Verhältnifs des Aschegehalts zum Schwefelgehalt eine beträchtliche Gröfse ist und ein Theil des Schwefels in der Asche als schwefelsaures Salz zurückbleibt. (Rüling fand im Legumin *) 1,7 pC. Asche und 0,5 pC. Schwefel, im Pflanzenalbumin 1,4 pC. Asche und 0,97 pC. Schwefel, im Caseïn 5,2 pC. Asche und 1,0 pC. Schwefel, im Fibrin 2,1 pC. Asche und 1,4 pC. Schwefel.)

Man hat demnach den Schwefel in 3 verschiedenen Portionen in der Vorlage, im Kupferoxyd nnd in der Asche, welche indessen bei der Fällung durch Chlorbarium vereinigt sind.

Ueber die Trennung des Zinns vom Antimon; von *Heinrich Rose* **).

Bekanntlich ist die Scheidung dieser beiden Metalle mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Die ältere Methode von Chaudet ***) schreibt vor, diese Trennung durch Chlorwasserstoffsäure zu bewirken, welche aber nur dann von Erfolg seyn kann, wenn durch die Gegenwart einer grofsen Menge

*) Diese Annalen. Bd. LXVIII. S. 304 u. f.

**) Aus Pogg. Ann. Bd. 71. S. 301.

***) Ann. de Chim. et de Phys. Vol. III. p. 376.

von Zinnchlorür die Einwirkung der Säure auf Antimon geschwächt wird. Durch diese Methode, so wie durch die später vorgeschlagene von Gay-Lussac *), aus der Auflösung beider Metalle das Antimon vermittelst metallischen Zinns zu fällen, wird nur das Antimon unmittelbar und das Zinn durch den Verlust gefunden. Levol **) hat deshalb die Methode von Chaudet modificirt. Er löst die Legirung beider Metalle durch Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher er chlorsaures Kali gesetzt hat, fällt aus der Auflösung beide durch metallisches Zink, und, ohne die Auflösung des Chlorzinks abzugiefsen, wird durch hinzugefügte starke Chlorwasserstoffsäure das Zinn aufgelöst, welches man durch Schwefelwasserstoffgas wieder fällen kann, während das Antimon ungelöst zurückbleibt.

Elsner ***) hat diese Methode nicht genau gefunden, da neben dem Zinn auch Antimon durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, gegen welche Bemerkung Levol †) einwendet, dafs durch die Anwesenheit des Chlorzinks die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Antimon bedeutend geschwächt werde.

Welche Methode man auch zur Trennung beider Metalle anwenden mag, immer wird die Scheidung nicht eine so vollkommene seyn, wie bei andern Substanzen, welche gegen Reagentien ein nicht so ähnliches Verhalten haben, wie Zinn und Antimon.

Ich habe mich zur Scheidung beider Metalle einer anderen Methode bedient, die aber mit grofser Vorsicht ausgeführt werden mufs, wenn die Resultate befriedigend seyn sollen.

Die Metalle werden vorsichtig mit starker Salpetersäure übergossen. Nachdem die heftige Oxydation stattgefunden hat,

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. Vol. LXVI. p. 222.

**) Item, IIIte Reihe. Vol. XIII. p. 125.

***) Journal für pract. Chemie. Bd. 35. S. 313.

†) Ebendaselbst. Bd. 37. S. 402.

wird bei gelinder Hitze das Ganze abgedampft, und das trockne Pulver der Oxyde in einem Silbertiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzug mit einem Uebermafs von Natronhydrat geschmolzen. Man weicht die geschmolzene Masse mit vielem Wasser auf, erwärmt sie damit und läfst das antimonsaure Natron sich vollständig absetzen. Nach dem vollständigen Erkalten wird die klare Auflösung durch ein Filtrum gegossen; geschieht diefs, wenn sie noch etwas warm ist, so enthält sie antimonsaures Natron aufgelöst. Das unlösliche Salz wird noch ein oder einige Male mit Wasser behandelt; man läfst die Flüssigkeit wieder sich absetzen und vollständig erkalten, und gieſst nur diese, und nur wenn sie klar ist, durch's Filtrum. Ist das zinnsaure Natron auf diese Weise aufgelöst, so ist die Flüssigkeit, welche mit dem antimonsauren Natron erwärmt worden ist, opalisirend; sie darf nicht auf's Filtrum gebracht werden, weil sie trübe durch dasselbe gehen würde. Man kann zu derselben etwas von einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron setzen, wodurch sie klar wird; darf aber das Aussüfsen durchaus nicht lange fortsetzen, weil sonst etwas antimonsaures Natron würde aufgelöst werden.

Das noch feuchte antimonsaure Natron wird darauf im Becherglase mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure übergossen, in welchem es sich mit Leichtigkeit auflöst. Mit einem solchen Gemisch behandelt man auch das Filtrum, auf welches übrigens nur wenig des unlöslichen Salzes gebracht worden seyn mufs.

Aus der Auflösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem erhaltenen Schwefelantimon bestimmt man die Menge des darin enthaltenen Antimons. Ich pflege jetzt das Schwefelantimon durch Wasserstoffgas in einem Porcellantiegel zu reduciren; derselbe ist mit einem Porcellandeckel versehen, durch welchen ein dünnes Porcellanrohr geht. Man verfertigt diese Apparate jetzt auf der hiesigen Porcellan-

manufactur. Man erhitzt so lange vorsichtig bei geringer Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Nach der Reduction ist die innere Seite des Porcellandeckels mit metallischem Antimon überkleidet, so dafs man glauben sollte, dafs das Resultat des Versuchs kein genaues sey, was indessen nicht der Fall ist.

Die Auflösung des zinnsauren Natrons wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht. Es ist nicht nöthig, so viel von der Säure hinzuzusetzen, dafs das ausgeschiedene Zinnoxyd vollständig wieder aufgelöst wird. Es ist nur nöthig, dafs die Auflösung das Lackmuspapier stark röthet. Man leitet darauf Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe.

Das erhaltene Schwefelzinn wird durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt. Ist dasselbe getrocknet worden, so decrepitirt es oft, wodurch bei Mangel an Vorsicht ein bedeutender Verlust entstehen kann. Es ist daher besser, dasselbe in einem noch etwas feuchten Zustand in einem Porcellantiegel mit dem Filtrum zu behandeln. Man mufs es in demselben sehr lange bei sehr gelinder Wärme beim Zutritt der Luft erhitzen, damit bei möglichst niedriger Temperatur Schwefel fortgeht. Erhitzt man im Anfange sehr stark, so entweicht, besonders beim starken Zutritt der Luft, ein weifser Rauch von Zinnoxyd. Das höchste Schwefelzinn hat nämlich die Eigenschaft, bei gewissen Temperaturen etwas sublimirbar zu seyn; beim Zutritt der Luft oxydiren sich die Dämpfe und bilden Zinnoxyd. Es entsteht daher bekanntlich auch ein weifser Beschlag von Zinnoxyd auf Kohle, wenn man Schwefelzinn durch das Löthrohr auf derselben erhitzt. Das stärkere Erhitzen darf daher erst stattfinden, wenn durch das geringere Erhitzen kein bedeutender Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist. Nach dem starken Glühen legt man noch ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel, und erhitzt nach Verflüchtigung desselben stark beim Zutritt der Luft, um alle gebildete Schwefel-

säure zu vertreiben. Man wird dadurch noch eine kleine Gewichtsverminderung erhalten.

Das erhaltene Zinnoxyd sieht niemals recht weifs aus. Auch das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelzinn hat keine rein gelbe Farbe. Es scheint diefs von dem Schmelzen der Metalloxyde mit Natronhydrat im Silbertiegel herzurühren, wodurch Spuren von Silberoxyd von der alkalischen Auflösung aufgenommen werden.

Die erhaltenen Resultate erreichen nicht den höchsten Grad der Genauigkeit. Obgleich das zinnsaure Natron, welches einen Ueberschufs von Natronhydrat enthält, sich durch Kochen nicht trübt, wie Frémy angiebt *), und man sogar die Auflösung soweit abdampfen kann, dafs sich Krystalle abscheiden, die sich im hinzugesetzten Wasser ganz auflösen, so enthält das antimonsaure Natron eine sehr geringe Menge von Zinnoxyd. Wenn man daher aus der sauren Auflösung des antimonsauren Natrons durch Schwefelwasserstoffgas das Schwefelmetall fällt, so enthält dasselbe eine geringe Menge von Schwefelzinn, welches bei der Temperatur, bei welcher Schwefelantimon durch Wasserstoffgas reducirt wird, seinen Schwefel nicht vollständig verlieren kann. Daher erhält man einen etwas geringeren Gehalt an Zinn, einen gröfseren an Antimon und einen kleinen Ueberschufs bei der Analyse.

Trennung der schwefligen Säure von Kohlensäure; Reagens auf erstere Säure.

Persoz hat schon 1838 eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali zur Entfernung der schwefligen Säure aus einem

*) Journ. für pract. Chemie. Bd. 34. S. 282.

Gasgemenge vorgeschlagen. Da aber hierbei immer Kohlensäure von der Flüssigkeit aufgenommen wird, so wendet derselbe *) jetzt einen mit jodsaurem Kali gemengten Stärkekleister an, der kein Gas absorbirt. Man bringt in die graduirte Röhre, welche das Gasgemenge enthält, einen mit diesem Kleister bestrichenen Glasstab und zieht ihn, sobald das Gasvolum sich nicht mehr vermindert, heraus, und mifst die zurückbleibende Kohlensäure. Um indessen sicher zu seyn, dafs alle schweflige Säure entfernt ist, bringt man in die Röhre mittelst desselben Glasstabs ein wenig Stärkekleister, der mit einer verdünnten Lösung von jodsaurem Kali vermischt ist. Im Falle die geringste Spur von schwefliger Säure vorhanden, färbt sich derselbe sogleich blau. Letzteres Mittel läfst sich überhaupt stets zur Auffindung geringer Mengen von schwefliger Säure benutzen.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Räwsky **) schlägt hierzu folgendes Verfahren vor, das sich auf Margueritte's ***) Methode der Eisenbestimmung stützt. Er trennt zuerst die Basen, deren phosphorsaure Salze in Essigsäure unlöslich sind und setzt dann zu der Flüssigkeit eine Mischung von Eisenalaun und essigsaurem Natron. Das ausgeschiedene phosphorsaure Eisenoxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Durch Zusatz von schwefligsaurem Natron führt man es in Oxydulsalz über und bestimmt nach dem Verfahren Margueritte's, mittelst übermangansauren Kali's, die Menge des Eisenoxyduls. Da nun auf 1 Aeq. Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) stets ein Aeq. Phosphorsäure (PO_5) in dem bei Ge-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XX. p. 254.

**) Compt. rend. XXIV. 681.

***) Diese Ann. Bd. LX. p. 369.

gegenwart freier Essigsäure niedergeschlagenen phosphorsauren Eisenoxyd nach Versuchen Räwsky's enthalten seyn soll, so entsprechen 2 Aeq. Eisenoxydul 1 Aeq. Phosphorsäure.

Quantitative Bestimmung des Arsens.

Reinsch hat die Fuchs'sche Kupferprobe in der Art zur Bestimmung des Arsens vorgeschlagen, dafs man die salzsaure, arsenikhaltige Auflösung mit Kupfer kocht, dann letzteres wägt und aus dem Verlust den Arsenikgehalt berechnet.

F. v. Kobell *) findet es zweckmäfsiger, das aufgelöste Kupfer zu bestimmen, weil sich theils Kupfertheile mit dem Arsenik ablösen, theils auch Arsenik sich mit dem Kupfer zu verbinden scheint. Er oxydirt den aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelarsenik, ohne ihn zu wiegen, mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, um die Salpetersäure sicher auszutreiben. Er sättigt nun mit Kali, setzt darauf einen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure zu und bringt nun eine hinreichende Menge Kupfer (am besten dünne Blättchen auf galvanischem Wege dargestellt) hinzu. Man kocht im Sandbade etwa ¾ Stunden, trennt die Flüssigkeit von den Metallen und wäscht mit Kochsalzlösung durch Decantiren aus. Die Flüssigkeit wird eingeengt, mit chlorsaurem Kali oxydirt und dann in einem Kolben mit einer gewogenen Menge Kupfer gekocht. Der Verlust giebt an, wie viel Kupfer auf Kosten des Sauerstoffs des Arseniks oxydirt wurde, wonach sich leicht der Arsenikgehalt berechnet. Statt den Kupfergehalt durch Kochen mit Kupfer zu bestimmen, ist auch die Methode von Levol zu empfehlen, wobei man die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, gewogene Kupfer-

*) Gelehrte Anzeigen der bair. Academie.

streifen dazu bringt und in einem hermetisch geschlossenen Gefäfse sich selbst überläfst, bis die blaue Flüssigkeit farblos geworden ist.

Ueber die Trennung des Nickels von Kobalt und die beider von anderen Metallen;

von *Heinrich Rose*.

Ich habe mich seit langen Jahren, schon vor der Bekanntmachung der Methode von Liebig, mit der quantitativen Scheidung des Nickels und Kobalts beschäftigt, aber die Resultate, welche ich früher erhielt, waren alle höchst mangelhaft, und erreichten lange nicht die Genauigkeit, die man durch Anwendung der Trennungsart von Liebig erhalten kann. Es schien mir schon früh wahrscheinlich, dafs man eine Scheidung der beiden Metalle auf der grofsen Neigung des Kobaltoxyds, und der weit geringeren des Nickeloxyds sich höher zu oxydiren gründen könne.

Mehrere Chemiker haben auch Trennungen der beiden Metalle auf diese oder auf eine ähnliche Weise versucht. Man verwandelte entweder beide Oxyde in schwarze Superoxyde, und behandelte diese mit Reagentien, durch welche das Nickelsuperoxyd allein in Oxyd sich verwandeln, und im angewandten Reagenz sich auflösen sollte, oder man behandelte die gefällten Oxyde mit Chlor, durch welche sich Chlornickel bildet, das sich auflöst, und Kobaltsuperoxyd, das unaufgelöst bleibt.

Die erste der beiden Methoden ist von Thénard *) angewandt worden. Er behandelte die frisch gefällten Oxyde mit Chlorkalk, und darauf die erzeugten Superoxyde mit Ammoniak,

*) Annal. de Chimie. Vol. 50. p. 127.

welches aus ihnen Nickeloxyd auflöste, und Kobaltsuperoxyd ungelöst zurückliefs.

Die zweite Methode hat Berthier *) benutzt, aber nicht zu einer quantitativen Trennung, sondern nur zur Darstellung eines reinen Nickelmetalls. Er selbst bemerkt, dafs wenn das Kobalt vorherrschend gegen das Nickel ist, die Auflösung des Chlornickels kobalthaltig wird, und dafs wenn das Nickel vorherrschend ist, das Kobaltsuperoxyd nickelhaltig sich zeigt.

Bei meinen ersten Versuchen verwandelte ich die durch Kalihydratlösung gefällten Oxyde vermittelst Chlorgas in Superoxyde, und behandelte dieselben mit Essigsäure. Bekanntlich ist diese Säure die einzige, welche das Kobaltsuperoxyd ohne Zersetzung aufzulösen im Stande ist. Das Nickelsuperoxyd wird davon mit grüner Farbe aufgelöst; die Lösung enthält Oxyd. Wurden beide Superoxyde gemeinschaftlich mit Essigsäure behandelt, so löste in manchen Fällen dieselbe zuerst Nickeloxyd mit grüner Farbe auf, und es blieb eine Mengung von beiden Superoxyden ungelöst, die sich durch längere Digestion mit dunkel schwarzbrauner Farbe auflöste. Manchmal erhielt ich diese Lösung sogleich; aber sie enthielt neben Kobaltsuperoxyd auch Nickelsuperoxyd, denn kohlensaure Baryterde fällte in der Kälte beide.

Leitete ich durch eine neutrale Nickeloxydauflösung Chlorgas und setzte darauf kohlensaure Baryterde hinzu, so erhielt ich sogleich keinen schwarzen Niederschlag von Nickelsuperoxyd, doch nach längerer Zeit eine, wiewohl geringe Menge davon. — Eine neutrale Kobaltoxydauflösung mit Chlorgas und darauf mit kohlensaurer Baryterde behandelt, läfst dadurch den ganzen Gehalt von Kobalt als Superoxyd fallen. Eine annähernde Trennung kann durch diese Methode erhalten werden.

Mengt man eine neutrale Nickeloxyd- und Kobaltoxydauf-

*) Annal. de Chim. et de Phys. Vol. XXV. p. 94.

lösung mit kohlensaurer Baryterde und läfst dann durch dieselben Chlorgas strömen, so fallen beide Metalle als Superoxyde nieder, schneller das des Kobalts, langsamer das des Nickels.

Setzt man zu einer neutralen Auflösung von Chlorkobalt Chlorwasserstoffsäure und leitet Chlorgas durch dieselbe, so verändert sie ihre rosenrothe Farbe nur wenig; sie erhält einen schwachen Stich in's Bräunliche, aber die ganze Menge des Chlorids ist in Superchlorid übergegangen, und kohlensaure Baryterde fällt aus der Auflösung den ganzen Gehalt des Kobalts als Superoxyd.

Behandelt man auf gleiche Weise eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung von Chlornickel, so wird auch nach langer Zeit durch kohlensaure Baryterde kein Superoxyd gefällt. Nur wenn die Menge der hinzugesetzten Chlorwasserstoffsäure sehr gering gewesen ist, kann man nach 12 Stunden eine sehr geringe Menge von schwarzem Superoxyd erhalten.

Auf diese Erfahrung, dafs in einer Auflösung von Kobaltoxyd, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält, die ganze Menge des Metalls sich vermittelst Chlorgases in Superchlorid verwandelt, während das Chlornickel sich dadurch in der sauren Auflösung nicht verändert, gründete ich eine Scheidung beider Metalle, die mir Resultate gab, die, nach so vielen vergeblichen Versuchen, meine Erwartungen übertrafen, und so genau waren, wie sie oft nicht bei Trennungen anderer Metalle, die unter einander nicht so viele Aehnlichkeit zeigen, erreicht werden können.

Die Methode ist folgende: Man löst beide Metalle in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung mufs eine hinreichende Menge von freier Säure enthalten. Man verdünnt sie darauf mit vielem Wasser; hat man ein bis zwei Grammen der Metalle oder der Oxyde angewandt, so setzt man zu der Auflösung ungefähr zwei Pfund Wasser. Das Kobalt hat nicht blofs in Flüssen, sondern auch in Auflösungen eine bei weitem tingirendere Kraft

als das Nickel. Die mit Wasser verdünnte Auflösung ist daher rosenroth, selbst wenn eine sehr überwiegende Menge von Nickel angewandt worden ist. Man leitet durch die Auflösung mehrere Stunden hindurch einen Strom von Chlorgas; die Flüssigkeit mufs ganz damit gesättigt seyn, und der leere Raum der Flasche, in welcher der Versuch geschieht, mufs mit Chlorgas angefüllt seyn, wenn die Entwicklung aufgehört hat. Man setzt darauf kohlensaure Baryterde im Ueberschufs hinzu, und unter öfterem Umrühren läfst man das Ganze in der Kälte 12 oder 18 Stunden stehen. Das gefällte Kobaltsuperoxyd mit der überschüssigen kohlensauren Baryterde werden mit kaltem Wasser ausgesüfst, in heifser Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure wird aus der Auflösung das Kobaltoxyd durch Kalihydratlösung gefällt, und nach dem Aussüfsen und Trocknen im Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas reducirt.

Die vom Kobaltoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist rein grün. Sie ist vollkommen frei von jeder Spur von Kobaltoxyd. Nach Wegschaffung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure wird das Nickeloxyd durch Kalihydrat gefällt.

Doch auch nach dieser Methode gab die erste quantitative Untersuchung nicht sehr genaue Resultate. Es wurden zum Versuche angewandt 0,318 Grm. metallisches Nickel und 0,603 Grm. metallisches Kobalt.

Es wurden erhalten 0,430 Grm. Nickeloxyd und 0,580 Grm. Kobalt.

	Angewandt	Erhalten
Nickel	34,53	36,75
Kobalt	65,47	62,98
	100,00	99,73.

Der Grund dieses fehlerhaften Resultats ist der, dafs nach der Fällung des Kobaltsuperoxyds vermittelst kohlensaurer Baryterde dasselbe nach einer oder einigen Stunden filtrirt wurde.

Man mufs aber sehr lange, wenigstens 12 Stunden, besser 18 Stunden, die überschüssige kohlensaure Baryterde mit der Auflösung stehen lassen, weil das Kobaltsuperoxyd sich sehr langsam niederschlägt. Die geringere Menge des erhaltenen Kobalts und die gröfsere des Nickels lassen sich daher leicht erklären.

Bei einem anderen Versuche, bei welchem dieser Fehler vermieden wurde, wurden 0,739 Grm. metallisches Nickel und 0,540 metallisches Kobalt angewendet. Es wurden erhalten 0,548 Grm. Kobalt, also 42,84 pC. statt 42,22. Das Nickel wurde nicht bestimmt.

Zwei Versuche sind von Hrn. Weber angestellt worden.

Bei einem wurden 0,818 Grm. Kobalt und 0,980 Grm. Nickel genommen; es wurden erhalten 0,806 Grm. Kobalt und 1,274 Grm. Nickeloxyd.

	Angewandt	Erhalten
Kobalt	45,50	44,77
Nickel	54,50	55,83
	100,09	109,60.

Bei dem zweiten Versuche wurden 0,516 Grm. metallisches Kobalt und 0,637 Grm. Nickeloxyd angewandt. Es wurden erhalten 0,517 Grm. Kobalt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs die vorgeschlagene Methode bei Anwendung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln sehr genaue Resultate giebt. Sie hat dabei den Vortheil, dafs sie gleich gut anwendbar ist, welches auch das relative Verhältnifs des Kobalts und Nickels seyn mag.

Diese oder eine ähnliche Methode kann auch mit Vortheil benutzt werden, um Nickel und Kobalt vom reinsten Zustand im Grofsen darzustellen. Beide Metalle werden jetzt technisch weit mehr als früher angewandt. Zu manchen Zwecken ist es vortheilhaft, sie so rein wie möglich zu bereiten. Diefs ist z. B. der Fall, wenn Kobaltoxyd zur Porcellanmalerei benutzt werden soll, wobei ein sehr geringer Gehalt von Nickeloxyd eine minder reine blaue Farbe hervorbringt.

Ich habe wenigstens das reine Nickel- und Kobaltoxyd, welches in meinem Laboratorium angewandt wird, auf diese Weise gereinigt, und zu den beschriebenen Versuchen wurden nur die nach dieser Methode gereinigten Substanzen benutzt. Das im Handel vorkommende Nickel enthält, aufser Spuren von Arsenik, noch Kobalt, Kupfer und Eisen. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und durch die Behandlung mit Chlorgas und kohlensaurer Baryterde das Kobalt und Eisen abgeschieden und darauf mit Schwefelwasserstoffgas das Kupfer.

Man sieht leicht ein, dafs eben so wie das Kobalt noch andere Metalle vom Nickel quantitativ geschieden werden können, namentlich das Mangan und Eisen. Andererseits kann man das Kobaltoxyd vom Zinkoxyd und einigen anderen stark basischen Oxyden, welche durch Oxydation nicht in Superoxyde übergehen, trennen.

Nickel und Kobalt können übrigens von Metallen, mit denen sie in vielen Eigenschaften übereinkommen, auf verschiedene Weise getrennt werden. Ich habe in meinem Handbuch der analytischen Chemie eine Methode angegeben, beide Metalle vom Mangan auf diese Weise zu trennen, dafs man sie in Chlormetalle verwandelt, und diese mit Wasserstoffgas behandelt, welches Chlorkobalt und Chlornickel, aber nicht Chlormangan zu Metallen reducirt. Diese Methode giebt gute Resultate, ist aber etwas umständlich. Völker *) hat die Beobachtung gemacht, dafs bei sehr starker Hitze das Manganchlorür etwas flüchtig sey. Wenn diefs auch bei nicht zu hohen Temperaturen in einem nicht bemerkenswerthen Grade der Fall seyn mag, so kann man doch andere, weniger umständliche Methoden der Trennung anwenden.

Dafs die Methode von Barreswill **), das Kobaltoxyd

*) Diese Annalen. Bd. 59. S. 33.

**) Journ. für pract. Chemie. Bd. 38. S. 171.

vom Manganoxydul in Auflösungen zu trennen, zu welchen man kohlensaure Baryterde gesetzt und Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet hat, nicht anwendbar ist, weil dauurch, wie schon *a priori* zu vermuthen war, nicht das Kobaltoxyd allein, sondern auch das Manganoxydul als Schwefelmetall ausgeschieden wird, davon habe ich nicht nur mich selbst, sondern aufser mir sich mehrere andere Chemiker überzeugt *).

Vom Nickel kann das Mangan am besten, wie ich schon oben bemerkt habe, auf dieselbe Weise, wie das Kobalt, von demselben getrennt werden. Von beiden kann aber das Mangan auf eine Weise geschieden werden, welche im Wesentlichen die ist, welche auch Wackenroder **) vorgeschlagen hat. Sie beruht darauf, dafs zwar Nickel und Kobalt aus ihren Auflösungen, besonders wenn sie etwas sauer sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetalle gefällt werden, dafs aber das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelnickel und Schwefelkobalt von sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. Ich habe schon früher (in meinen ersten Auflagen meines Handbuchs der analytischen Chemie) auf diese sonderbare Eigenschaft aufmerksam gemacht, und mich ihrer auch bei qualitativen Untersuchungen bedient, aber sie damals noch nicht zu quantitativen Scheidungen benutzt.

Wenn die Oxyde in einer sauren Lösung enthalten sind, die jedoch keine Salpetersäure enthalten darf, so macht man sie ammoniakalisch, und fällt sie als Schwefelmetalle durch Hinzufügung von Schwefelammonium. Es wird alsdann zur Flüssigkeit sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure gesetzt, bis dieselbe sehr schwach sauer ist. Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben ungelöst; sie werden mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser, zu welchem eine Spur Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden

*) Diese Annalen. Bd. 51. S. 219.

**) Archiv der Pharmacie. Bd. 16. S. 126.

ist, ausgesüßt. Das Schwefelmangan löst sich mit Leichtigkeit auf. Aber obgleich die vom Schwefelkobalt und Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium einen, wiewohl schmutzigen, fleischfarbenen Niederschlag giebt, so enthält doch das gefällte Schwefelmangan geringe Mengen von Schwefelkobalt oder Schwefelnickel, und wenn es daher von Neuem mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so bleiben geringe Mengen der schwarzen Schwefelmetalle ungelöst.

Durch diese wiederholte Behandlung kann eine sehr annähernde Scheidung bewirkt werden, jedoch erhält man genauere Resultate bei der Trennung des Kobalts vom Mangan, als bei der des Nickels von letzterem Metalle, offenbar weil Nickel durch Schwefelammonium nicht gut gefällt werden kann.

0,300 Grm. metallisches Kobalt und 0,385 Grm. Manganoxyd-Oxydul gaben, nachdem das Schwefelkobalt durch Königswasser in Oxyd verwandelt und diefs durch Kalihydrat gefällt worden war, und nachdem man das aufgelöste Manganchlorür nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs mit kohlensaurem Natron gefällt hatte, 0,302 Grm. metallisches Kobalt und 0,392 Grm. Manganoxyd-Oxydul.

0,251 Grm. Nickeloxyd und 0,296 Grm. Manganoxyd-Oxydul auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,214 Grm. Nickeloxyd und 0,324 Grm. Manganoxyd-Oxydul *).

Auch das Eisen kann wie das Mangan vom Nickel, aber besser noch vom Kobalt getrennt werden, da das Schwefeleisen wie das Schwefelmangan in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich ist. Aber auch in diesem Falle ist die Auflösung des Schwefeleisens von Neuem nothwendig. 0,425 Grm. metallisches Kobalt und 0,170 Grm. Eisenoxyd gaben, auf

*) Nach Liebig und Fresenius kann das Mangan vom Kobalt und Nickel auch vermittelst des Cyankaliums getrennt.

diese Weise behandelt, 0,414 Grm. metallisches Kobalt und 0,172 Grm. Eisenoxyd.

Da aus einer essigsauren Auflösung, wenn sie keine starke unorganische Säure enthält, das Zinkoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt werden kann, selbst wenn sie eine grofse Menge von Essigsäure enthält, so habe ich schon in der letzten Auflage meines Handbuchs der analytischen Chemie die Methode angegeben, dieses Oxyd auf diese Weise von der Thonerde, den Oxyden des Mangans, des Eisens und selbst von denen des Nickels und Kobalts zu trennen. Die Methode glückt auch, wenn man nur, besonders wenn letztere Oxyde zugegen sind, einen sehr bedeutenden Zusatz von Essigsäure anwendet.

Von der Thonerde kann das Nickeloxyd getrennt werden, wenn man beide mit Kalihydrat im Silbertiegel schmilzt. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt das Nickeloxyd von einem dichten Zustande zurück. Es wiegt etwas mehr als die angewandte Menge, enthält aber keine Thonerde, und daher Kali. 0,238 Grm. Nickeloxyd, mit Thonerde gemengt, wogen nach dieser Behandlung 0,245 Grm. — Durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat kann hingegen Nickeloxd von Thonerde, wenn beide in einer Auflösung enthalten sind, nicht geschieden werden, auch wenn man die Behandlung wiederholt. Als jene 0,245 Grm. in Chlorwasserstoffsäure mit Hülfe einer geringen Menge von Schwefelsäure aufgelöst, und die getrennte Auflösung der Thonerde in Kali mit einem Zusatze von mehr Kalihydrat hinzugefügt und damit gekocht worden war, wog das behandelte Nickeloxyd 0,320 Grm. Es setzte sich aus der Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure, nachdem dieselbe mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt worden war, eine bedeutende Menge von Thonerde ab.

Da indessen das Schmelzen von Kalihydrat in Silbertiegeln mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist, und das erhaltene Nickel-

oxyd doch noch einmal hätte aufgelöst und von Neuem gefällt werden müssen, so ist die Trennung beider Oxyde vermittelst kohlensaurer Baryterde wohl vorzuziehen.

Ich habe vergeblich versucht, die Thonerde durch Schmelzen mit einem feuerbeständigen kohlensauren Alkali quantitativ vom Nickel- und Kobaltoxyde, sowie von anderen Oxyden zu trennen, welche die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien bei erhöhter Temperatur auszutreiben nicht im Stande sind. Es ist schwer durch Schmelzen der Thonerde mit kohlensaurem Alkali allein, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser eine vollkommene klare Auflösung zu erhalten; sie wird bald durch den Kohlensäuregehalt der Luft getrübt. Mit kohlensaurem Natron erhält man weit leichter eine geschmolzene Masse, als kohlensaurem Kali.

Unterscheidung der Arsenikflecken von Antimonflecken.

Cotterau *) giebt hierzu folgende leichte Methode:

Man legt einige kleine Phosphorstücke von einander entfernt auf eine Tasse und bedeckt dieselbe mit einer anderen, welche die mittelst des Marsch'schen Apparats gewonnenen Flecken enthält. Nach 4—5 Stunden verschwinden die Arsenikflecken, aber die von Antimon bleiben ein paar Wochen lang unverändert, wiewohl auch sie sich zuletzt verlieren.

Liegt hier wohl eine Wirkung von neugebildetem Ozon zu Grunde, welches das Arsenik höher oxydirt und erst später auf das Antimon wirkt?

*) Berz. Jahresbericht. 27. p. 223.

Sachregister

über

Band LXI, LXII, LXIII und LXIV

oder

Jahrgang 1847 der Annalen.

A.

Acetal, üb. dass., v. Stafs LXIV 322.
Acetamid, Darstellung LXIV 334.
Acetonitril, identisch mit Cyanmethyl, LXIV 333.
Aconitsäure, Einwirkung des Broms auf dieselbe, unters. v. Cahours LXIV 353.
Aetherdampf, Wirkung der Einathmung desselben LXI 246.
Aethersulphoxyphosphorsäure, von Cloëz LXIV 321.
Aethyl, neue schwefelhaltige Verbindungen, unters. v. Cahours LXI 91.
Aethyl-Schwefelcyan LXI 99.
Aethyloxyd, lecanorsaures LXI 74.
— nitrotoluylsaures LXIII 301.
— oenanthylsaures LXI 43.
— ricinölsaures LXIV 123
— salpetersaures, salpetrigsaures, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff von Kopp LXIV 320.
Aethyloxyd, toluylsaures LXIII 295.
Alaunerde, metaphosphors. LXI 59.
Albumin des Fisch- und Hühnerfleisches v. Weidenbusch LXI 370.
Albumin, Zersetzungsproducte desselben durch Braunstein u. Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure, unters. v. Guckelberger LXIV 39.
— Fibrin, Blutkörperchen und Sehnen, specifisches Gewicht nach Schmidt LXI 156.
Aldehyd, durch Oxydation v. Albumin, Fibrin etc. erhalten LXIV. 47 88.
Aldehyd der Metacetonsäure (?), erhalten durch Oxydation von Fibrin, Albumin etc. LXIV 48 u. 89.
Alkaloïde, über die Constitution derselben von Fresenius LXI 149.
Alkanna, falsche, über dieselbe von Bolley und Wydler LXII 141.
Aloëtin, Entstehung desselb. LXIII 61.
Ameisensäure, Oxydationsproduct v. Albumin, Fibrin etc. LXIV 64.
Amide, Einwirkung des Kaliums auf dieselben LXIV 335.
Ammoniak, Umwandlung in Salpetersäure v. Kuhlmann LXIV 233.
— Zersetzung durch glühenden Platindraht LXIII 3.
Ammoniak-Magnesia, phosphorsaure Krystallform derselben LXI 326.
Ammoniak, anacardsaures LXIII 146.
— hyocholinsaures LXII 218.
— nitrococcussaures LXIV. 29.
— osman-osmiumsaures LXIV 266.
— salpetrigsaures, Zersetzung desselben nach Millon LXIV 232.
— schwefligsaures LXIV 241.
— Kobaltidcyan — analysirt von Zwenger LXII 168.
Amyloxyd, Darstell. nach Rieckher LXIV. 336.
— benzoësaures LXIV 337.
— cyanursaures LXIV 338.
— salpetersaures LXIV 337.
— salpetrigsaures LXIV 337.
Anacardiumfrüchte, über die Bestandtheile derselben v. Städeler LXIII 137.
Anacardsäure, unters. v. Städeler LXIII 141.

Anchusa tinctoria, über dieselbe von Bolley und Wydler LXII 141.
Anemonin, Entstehung desselben LXIII 54.
Animeharz, Entstehung desselben LXIII. 61.
Anisinsäure, Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, unters. von Cahours LXIV 396.
Antimon, arsenfreies, über die Liebig'sche Darstellung desselben v. Bensch LXIII 273.
— Trennung desselben von Zinn von Rose LXIV 404.
Antimonoxydsalze, untersucht von Péligot LXIV 280.
Apfelsinenbaum, Analyse der Asche desselben von How u. Rowney LXIII 333.
Aporetin, Entsteh. desselb. LXIII. 67.
Aposepedin, unreines Leucin LXIII 271.
Arsen, über die Verbreitung desselben von Walchner LXI 205.
— quantitative Bestimmung desselben von Kobell LXIV 410.
Arsenige Säure, Verhalten der beiden Modificationen LXIV 286
— — und andere Metalloxyde in Mineralquellen LXI 192.
— — Verhalten gegen chromsaures Kali von Schweitzer LXIV 276.
Arsenikflecken, Unterscheidung von Antimonflecken nach Cotterau LXIV 420.
Arsenikhaltiges Pulver aus dem Magen einer kranken Frau, von Gregory LXI 367.
Asaron, Entstehung desselb. LXIII 58.
Athamantin, Entstehung desselben LXIII 73.
Atomgewicht und Dichte v. Filhol LXIV 155.
Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme von Frankenheim LXIV 158, von Pierre LXIV 159, von Kopp LXIV 212.
Ausflufsgeschwindigkeit durch enge Röhren, v. Poiseuille LXIV 128.

B.

Baldriansäure, Darstell. nach Smith LXIV 338.
— Zersetzung durch den elektrischen Strom LXIV 339.
Baldriansäure aus faulem Casein, analys. von Iljenko LXIII 269.
— Oxydationsproduct des Fibrins etc. LXIV 71.
Barium, Kobaltidcyan-, analys. von Zwenger LXII 169.
Baryt, anacardsaurer LXIII 147.
— behensaurer LXIV 344.
— bohearsaurer LXIII 209.
— butteressigsaurer LXI 347.
— cyanursaurer, neutraler LXII 252.
— — saurer LXII 251.
— hyocholinsaurer LXII 219.
— inosinsaurer LXII 321.
— milchsaurer, saurer LXIII 117.
— metaphosphorsaurer LXI 61.
— nitrococcussaurer LXIV 30.
— nitrotoluylsaurer LXIII 299.
— önanthylsaurer LXI 40.
— osman-osmiumsaurer LXIV 266.
— pentathionsaurer LXII 256.
— ricinölsaurer LXIV 117.
— schleimsaurer LXIV 349.
— toluylsaurer LXIII 293.
Basalt, Anal. v. Rhodius LXIII 214.
Baumwolle, Auffindung derselben in Leinen, nach Kindt LXI 253.
Behenöl, Untersuchung v. Völcker LXIV 342.
— Bemerkungen zur Untersuchung Völcker's v. Strecker LXIV 346.
Behensäure, analys. von Völcker LXIV 343.
Benzoëharze, Entstehung derselben LXIII 57.
Benzoën, Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf dasselbe, unters. v. Cahours LXIV 397.
Benzoësäure, Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf dieselbe, unters. von Cahours LXIV 396.
— Oxydationsproduct des Albumins, Fibrins etc. LXIV 80.
Benzoësaures Kali, Einwirkung von Chlorgas auf dasselbe von Saint-Evre LXIV 310.
Betula alba, Harz, Entstehung desselben LXIII 65.
Bittererde, ricinölsaure LXIV 120.
Bittermandelöl, erhalten durch Oxydation von Albumin, Fibrin etc. LXIV 60.
Blausäure, Reagens auf dieselbe von Liebig LXI 126.

Bleikobaltidcyan LXII 175.
— basisches LXII. 175.
Bleioxyd, anacardsaures LXIII 148.
— — und essigsaures LXIII 149.
— — boheasaures LXIII 207.
Bleioxyd-Chlorblei, natürl. analys. v. Rhodius LXII 369
Bleioxyd, cyansaures LXII 247.
— hyocholinsaures LXII 221.
— milchsaures LXIII 99.
— ricinölsaures LXIV 121.
— rocellsaures LXI 80.
— schleimsaures LXIV 350.
Blut, über den Gehalt desselben an kohlensaurem Natron v. Liebig LXII 346.
— und Harn diabetischer Kranken, beobachtet v. Fenberg LXIII 360.
Blutmischung, Ermittelung derselben aus dem spec. Gew. v. Schmidt LXI 165.
Blutkörperchen, spec Gewicht derselben LXI 161.
— Zusammensetzung ders. LXI 165.
Boheasäure, über dieselbe, v. Rochleder LXIII 202.
Brasilin, über dasselbe, v. Bolley LXII 131.
Braunsteingehalt, Bestimmung desselben nach de Vry LXI 249.
Braunstein, über den Kobalt- und Nickelgehalt desselben von Gregory LXIII 277.
Braunsteinsorte, neue LXI 262.
Brod, Bemerkungen über das vorgeschlagene wohlfeilere, v. Knapp LXI 209.
Brom, Verunreinigung desselb LXIV 237.
Bromitensäure, erhalt. v. Cahours LXIV 357.
Bromoform aus Citronensäure LXIV 352.
Bromoxaform LXIV 352.
Bromotriconsäure, erhalten von Cahours LXIV 354.
Butter und Milch, Einfluss der Futterarten auf die Erzeugung derselben, v. Thomson LXI 228.
Butteressigsäure und Metacetonsäure identisch LXIV 329.
— über dieselbe, von Nicklès LXI 343.
Buttersäure, erhalten durch Oxydation aus Albumin, Fibrin etc. LXIV 71.
Buttersäure, Darstellung derselben nach Beusch LXI 174.
— aus faulem Caseïn, ausl. von Iljenko LXIII 268.
Butyral, erhalten durch Oxydation von Fibrin, Albumin etc. LXIV 52.
— -Ammoniak, dargestellt von Guckelberger LXIV 53. 91.
Butyramid LXIV 334.

C.

Cadmiumoxyd, milchsaures LXIII 94.
Caffeïn, und einige Verbindungen desselben, analys. v. Nicholson LXII 71.
— Zersetzungsproduct desselb. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, von Rochleder LXIII 204.
Caffeïn und salpetersaures Silberoxyd LXII 77.
— -Quecksilberchlorid LXII 80.
— -Goldchlorid LXII 80.
Caffeïnplatinchlorid LXII 75.
Calophyllumharz, Entstehung desselben LXIII 75.
Capronsäure, Oxydationsproduct des Albumins, Fibrins etc. LXIV 70.
Cardol, untersucht von Städeler LXIII 154.
Carminsäure, Darstellung LXIV 9.
Carotin, über dasselbe, von Zeise LXII 380.
Caseïn, Zersetzungsproducte desselben durch Braunstein u. Chromsäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure, unters. v. Guckelberger LXIV 39.
— Fäulnifsproducte, unters. von Iljenko LXIII. 264.
Cemente, künstl. Darstellung, nach Kuhlmann LXIV 289.
Cerin, Entstehung dess. LXIII 77.
Cinchonin, analysirt von Laurent LXII 99.
— salzsaures, saures LXII 100.
Chinin, analys. v. Laurent LXII 98.
Chinolin und Leukol LXII 101.
Chlor, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 4.
Chloral, Bildung desselben aus Stärke und neues Zersetzungsproduct desselben, von Städeler LXI 101.
Chloralid, Zersetzungsproduct des Chlorals LXI 104.

Chlorige Säure, leichte Darstellung, nach de Vry LXI 248.
Chlornatrium, Löslichkeit in Alkohol LXIV 293.
Chlorophosphamid LXIV 253
Chlorsilber, Löslichkeit desselben in Salzsäure LXIV 271.
Chrom, quantitative Bestimmung desselben, von Vohl LXIII 398.
Chromchlorür, über dasselbe, von Jacquelain LXIV 275.
Chromoxyd, metaphosphors. LXI 60.
Chromsaures Kali, Verhalten gegen arsenige Säure, Stickoxyd, unters. von Schweitzer LXIV 276.
Chromsaure Salze, vortheilhafte Darstellung derselben LXIV 272.
Chrysophansäure, Entstehung derselben LXIII 66.
Citronensäure, Einwirkung d. Broms auf die Alkalisalze derselben, von Cahours LXIV 350.
Citrus Aurantium, Aschenanalyse desselben von How u. Rowney LXIII 333.
Cobaltidcyanwasserstoffsäure, über dieselbe, v. Zwenger LXII 157.
Cochenille, Unters. ders., v. Warren de la Rue LXIV 1.
Cocinsäure, v. Saint-Evre LXIV 341.
Cohäsion von Flüssigkeiten; Versuche von Brunner LXIV 140, von Frankenheim LXIV 143.
Copalharze, Entstehung derselben LXIII 68.
Corydalin, üb. dass., v. Ruickholdt u. Wackenroder LXIV 369.
Cubebin, Entstehung dess. LXIII 54.
Cuminsäure, Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, v. Cahours LXIV 397.
Cumol, über die Oxydationsproducte desselben, von Abel LXIII 308.
Cyan, über dasselbe, v. Delbrück LXIV 296.
Cyanäthyl, identisch mit Metacetonitril LXIV 334.
Cyanchlorid, flüssiges, v. Wurtz LXIV 308.
Cyanchlorwasserstoff, von Wurtz LXIV 307.
Cyangas, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 4.
Cyankalium, Darstell. nach Clemm LXI 250.
Cyanmethyl, identisch mit Acetonitril LXIV 333.
Cyanquecksiber, neue Verbindungen desselben, von Poggiale LXIV 302.
— Einwirkung des Chlors auf dasselbe, von Bouis LXIV 305.
Cyanüre, Producte derselben beim Erhitzen, von Rammelsberg LXIV 298.
— Doppelverbindungen, v. Monthiers LXIV 297.
Cyanursäure, Darstell. nach Wurtz LXIV 307.
— leichte Bereitung derselben, nach de Vry LXI 249
— über die Constitution derselben, von Wöhler LXII 241.
Cymol, Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, unters. von Noad LXIII 281.
Cymophan, künstliche Darstellung, von Ebelmen LXIV 287.

D.

Dammaraharz, Entstehung desselben LXIII 73.
Diamant, Einwirkung einer hohen Temperatur auf denselb. LXIV 256.

E.

Ehlit, analys. v. Rhodius LXII 369.
Eisenoxyd, anacardsaures LXIII 147.
— metaphosphorsaures LXI 59.
— schwefligsaures LXIV 241.
Eisenoxydul, milchsaures LXIII 101.
— schleimsaures LXIV 349.
— schwefligsaures LXIV 241.
Elasticität und Cohäsion der hauptsächlichsten Gewebe des menschlichen Körpers, von Werthheim LXIV 149.
Elemiharz, Entstehung desselben LXIII 71.
Erythrinsäure, aus Rocella tinctoria, unters. von Schunck LXI 69.
Erythrinsäureäther LXI 72.
Erythroretin, Entstehung desselben LXIII 67.
Essigsäure, Oxydationsproduct von Albumin, Fibrin etc. LXIV 63.
Euphorbiumharz, Entstehung desselben LXIII 60. 71.

F.

Farbstoffe, über Preifsers Methode der Reindarstellung derselben, v. Bolley LXII 129.
Federn, Gehalt derselben an Kieselerde LXI 46.
Ferrocyanüre, Producte derselben beim Erhitzen LXIV 299.
Fett, herrührend von einem thierischen Körper, von Gregory LXI 362.
Fibrin, Zersetzungsproducte desselben durch Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure, unters. v. Guckelberger LXIV 39.
Fibrin, spec. Gew. desselben, nach Schmidt LXI 156.
Fichten- und Föhrenharz, Entstehung desselben LXIII 62.
Fleisch, über die Bestandtheile der Flüssigkeiten desselben, v. Liebig LXII 257.
— Gehalt verschiedener Sorten an Kreatin, unters. von Gregory LXIV 100.
Fleischextract LXII 361.
Fluor, über dasselbe, von Luyet LXIV 239.
Friedrichshaller Bitterwasser, analys. v. Liebig LXIII 127.

G.

Gährungsversuche, von Schmidt LXI 168
Gentianin, über die Zusammensetzung desselben, v. Baumert LXII 106.
— Baryt LXII 118.
— Bleioxyd LXII 119.
— Kali LXII 115,
— Natron LXII 111.
Gerbsäure, über die der Blätter von Thea bohea, von Rochleder LXIII 202.
Gerbstoff, über die Natur der Lösung desselben bei der Extraction mit Aether, v. Mohr LXI 352.
Glas, goldhaltiges, v. Rose LXIV 288.
Glas, böhmisches, analys. v. Rowney LXII 83.
Glaubersalz, Zersetzung desselben durch Kohle LXIII 242.
Glockenmetall, nickelhaltiges, analys. v. Heyl LXII 85.
Geisir, Beschreib. desselben LXII 26.
Glycerin, Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure, von Sobrero LXIV 398.
Goldoxyd, Darstellung desselben, nach Figuier LXIV 295.
Gutta percha, Mittheilung v. Soubeiran LXIV 380.
Gyps, Härtung desselben, nach Kreating LXIV 293.

H.

Harmalin, untersucht v. Fritzsche LXIV 365.
— salzsaures LXIV 362.
— — Platinchlorid LXIV 363.
Harmin, untersucht v. Fritzsche LXIV 365.
— chromsaures LXIV 368.
— essigsaures LXIV 368.
— Platinchlorid — 366.
— salzsaures — 367.
— schwefelsaures — 367.
Harn und Blut, Beobachtungen derselben bei diabetischen Kranken, von Fonberg LXIII 360.
— des Menschen, Vorkommen von Kreatin u. Kreatinin darin LXII 303.
— enthält keine Milchsäure LXII 337.
Harze, über die Entstehung derselben, von Heldt LXIII 48.
Helenin, Entsteh. desselb. LXIII 57.
Hippursäure, Darstellung derselben, nach Gregory LXIII 125.
Holzfaser und einige damit isomere Körper, von Pounarède und Figuier LXIV 387.
Hühnerblut, über die anorganischen Bestandtheile desselb., v. Henneberg LXI 255.
Hühnereiweifs, Zucker darin, von Budge LXIV 127.
Humusartiger Körper, gefunden auf Loch Dochart, von Gregory LXI 365.
Hydrate, über dieselben, v. Frémy LXIV 223.
Hygrometer, von Regnault LXIV 187.
Hyocholinsäure, analys. v. Gundelach und Strecker LXII 223.

J.

Icicaharz, Entstehung desselben LXIII 76.
Inosinsäure, entdeckt von Liebig LXII 317.

Iridiumchlorid, Verhalten desselben zu salpeters. Silberoxyd LXIII 338.
Iridiumverbindungen, Einwirkung der schwefligen Säure und des schwefligsauren Kali's auf dasselbe LXIII 341.
Island, Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen desselben, von Bunsen LXII 1.
Isomorphie, polymere, über dieselbe, von Naumann LXIV 222.
Itaconsäure, Einwirkung des Broms auf dieselbe, unters. v. Cahours LXIV 353.
Jalappenharz, Entstehung desselben LXIII 73.
Jod, Wirkung auf Kali-Methyloxyd-Sulfocarbonat, v. Zeise LXII 375.
Jodkalium, Zersetzung desselben durch Säuren LXIV 237.
Juglans regia, Aschenanalyse, von Glasson LXI 343.

K.

Kadmiumoxyd, schwefligs. LXIV 242.
Kaffeebohnen, Untersuchung derselben, von Rochleder LXIII 193.
Kali und Natron, Verhältnifs derselben in Fleisch u. Blut LXII 341.
— ameisensaures, saures, von Bineau LXV 320.
— anacardsaures LXIII 146.
— hyocholinsaures LXII 217.
— inosinsaures LXII 320.
— kohlensaures, Entdeckung desselben in doppelt-kohlensaurem Kali LXIV 293.
Kali-Kalkerde und Talkerde von Chromsäure LXIV 277.
Kali, metaphosphorsaures LXI 62.
Kali-Methyloxyd-Sulfocarbonat, Wirkung des Jods auf dasselbe, von Zeise LXII 375.
Kali, nitrococcussaures LXIV 27.
— osman-osmiumsaures LXIV 264.
— schleimsaures LXIV 348.
Kalium-Kobaltidcyan, analys. von Zwenger LXII 162.
Kaliumplatincyanür, analysirt von Quadrat LXIII 165.
Kalisalze, Zersetzung durch Eisen bei Gegenwart von Wasser und Luft LXIV 280.
Kalk, anacardsaurer LXIII 146.
— butteressigsaurer LXI 348.
— hyocholinsaurer LXII 220.
Kalk, metaphosphorsaurer LXI 61.
— milchsaurer LXII 328.
— milchsaurer LXIII 111.
— milchsaurer und Chlorcalcium LXIII 113.
— — saurer LXIII 118.
— nitrotoluylsaurer LXIII 300.
Kalk, oxalsaurer, Vorkommen desselben in den einfachsten Zellenpflanzen und dem Secret der Schleimhäute LXI 288.
— oxalsaurer, über eigenthümliche Krystallisationsphänomene, von Schmidt LXI 307.
— phosphorsaurer, über den Uebergang desselben in die Pflanzen, von Liebig LXI 128.
— phosphorsaurer, über die Löslichkeit desselben in Säuren, von Crum LXIII 394.
— ricinölsaurer LXIV 119.
— schleimsaurer LXIV 349.
Kartoffelfuselöl, Verbindungen desselben, unters. von Rieckher LXIV 336.
Kieselchlorür, Einwirkung v. Schwefelwasserstoff auf dasselbe LXIV 259.
Kieselerde-Gehalt der Vogelfedern von Gorup-Besanez LXI 46.
Kieselsäure, über einige Eigenschaften derselben, von Doveri LXIV 256.
Kobalt, Trennung von Mangan, nach Barreswil LXI 219.
— Trennung desselben von Nickel, nach Rose LXIV 411.
— Kobaltidcyan LXII 172.
Kobaltoxydul, metaphosphorsaures LXI 58.
— milchsaures LXIII 106.
Kobaltoxydul-Natron, metaphosphorsaures, analys. von Maddrell LXI 57.
Kohlenoxydgas, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 5.
Kohlensäure, Umwandlung in Kohlenoxyd LXIII 241.
— Trennung derselben v. schwefliger Säure, von Persoz LXIV 408.
Kreatingehalt einiger Fleischsorten, unters. von Gregory LXIV 100.
Kreatin, über dasselbe, von Liebig LXII 293.

Kreatinin, salzsaures LXII 308.
— schwefelsaures LXII 309.
— entdeckt v. Liebig LXII 298.
Kreatininplatinchlorid LXII 309.
Kupfer, metallisches, Vorkommen desselben in Basalt, v. Rhodius LXIII 212.
— über die Verbreitung desselben, von Walchner LXI 205.
Kupfer-Kobaltidcyan, analys. von Zwenger LXII 170.
— Ammoniak-Kobaltidcyan LXII 171.
Kupferoxyd, carminsaures LXIV 22.
— cyanursaures LXII 249.
— Ammonium, cyanursaures LXII 250.
— metaphosphors. LXI 60.
— milchsaures LXIII 91.
— — basisches LXIII 93.
— schleimsaures LXIV 349.
— schwefligsaures LXIV 243.
— toluylsaures LXIII 294.
Kupferoxydul, xanthogensaures, ölförmiges Product bei der Bildung desselben, v. Zeise LXII 375.
Kuhbaum, Harz, Entstehung desselben LXIII 76.

L.

Lactucon, Entstehung desselben LXIII 77.
Leim, Zersetzungsproducte desselben durch Braunstein und Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure, untersucht von Guckelberger LXIV 39.
— chlorigsaurer LXI 248.
Leukol und Chinolin LXII 101.
Lophin, analysirt von Laurent LXII 102.

M.

Magnesia, metaphosphorsaure LXI 62.
— milchsaure LXIII 109.
— -Natron, metaphosphorsaures, analys. v. Maddrell LXI 55.
— schleimsaure LXIV 349.
Magneteisen, analys. v. Rhodius LXIII 218.
Mangan, Trennung von Kobalt, nach Barreswil LXI 219.
— Trennung von Nickel, nach Rose LXIV 417.
Manganoxydul, metaphosphorsaures LXI 58.
— milchsaures LXIII 107.
Margarinsäure, Zersetzungsproduct des Olivenöls mit Schwefel LXIII 376.
— aus Behenöl LXIV 345.
Mellonkalium, Darstell. nach Liebig LXI 262.
Mesithylen, Einwirkung der Salpeters. und Schwefelsäure auf dasselbe, untersucht von Cahours LXIV 397.
Mesoxalsaurer Baryt u. Kalk LXIV 308.
Metacetonitril, identisch mit Cyanäthyl LXIV 334.
Metacetonsäure, Oxydationsproduct des Albumins, Fibrins etc. LXIV 66.
— und Butteressigsäure identisch LXIV 329.
— und Buttersäure aus faulen Erbsen LXIV 328.
Metapektin, v. Frémy LXIV 384.
— -säure — — 386.
Metaphosphorsäure, Salze derselben, unters. v. Maddrell LXI 53.
Methyl, neue schwefelhaltige Verbindungen desselben, unters. von Cahours LXI 91.
Methyl-Schwefelcyan LXI 95.
Methyloxyd, ameisensaures, Einwirkung von Chlor auf dasselbe, v. Cahours LXIV 315.
— nitrotoluylsaures LXIII 303.
— oxalsaures, Einwirkung von Chlor auf dasselbe, v. Cahours LXIV 312.
Methyloxyd-Sulfocarbonat von Cahours LXIV 311.
Methyloxydhydrat, Einwirkung von Chlor auf dasselbe, von Bouis LXIV 316.
Methylsulfür-Sulfocarbonat, von Cahours LXIV 311.
Mikrokrystallometrie, über dieselbe, von Schmidt LXI 323.
Milch und Butter, Einfluss der Futterarten auf die Erzeugung derselben, von Thomson LXI 228.
Milchsäure, Vork. in der Fleischflüssigkeit, unters. von Liebig LXII 326.
— Ursache der Knochenerweichung LXI 329.
— Darstellung derselben, nach Bensch LXI 174.
— über die Reaction derselben, nach Pelouze v. Strecker LXI 216.

Milchsäure und Salze derselben, unters. von Engelhardt und Maddrell LXIII 83
Milchzucker, Vorkommen desselben in der Milch der Fleischfresser LXI 221.
Mineralien, künstliche Darstellung, von Ebelmen LXIV 287.
Mineralquellen, Vorkommen von arseniger Säure und anderen Metalloxyden, von Will LXI 192.
Mineralwasser von Rippoldsau, untersucht von Will LXI 181.
— saures, v. Neugranada, analys. von Lewy LXIV 292.
Morphin, analys. von Laurent LXII 97.
Most, Aschenanalysen, von Crasso LXII 59.
Myrrhe, Weichharz, Entstehung desselben LXIII 59.
Myrrhenharz, Entstehung desselben LXIII 69.

N.

Nahrung, über die Beziehung der Bestandtheile derselben zum Thierkörper, von Thomson LXI 280.
Naphtalidam, über Amide desselben, von Delbos LXIV 370.
Natrium, Kobaltidcyan-, analys. von Zwenger LXII 167.
Natron und Kali, Verhältnifs derselben in Fleisch und Blut LXII 341.
— behensaures LXIV 344.
— hyocholinsaures LXII 215.
— metaphosphorsaures LXI 63.
— schleimsaures LXIV 349.
— schwefligsaures LXIV 240.
Nickel, Trennung desselben von Kobalt, nach Rose LXIV 411.
— -Kobaltidcyan LXII 173.
— -Ammoniak, Kobaltidcyan LXII 174.
Nickeloxydul, metaphosphorsaures LXI 58.
— -Natron, metaphosphorsaures, analys. von Maddrell LXI 57.
— milchsaures LXIII 105.
— schwefligsaures LXIV 242.
Nitrile, neue Darstellung derselben, nach Dumas, Malaguti und Leblanc LXIV 333.
— — — von Laurent und Chancel LXIV 331.
Nitrobenzoësäure aus Cimol LXIII 314.
Nitrococcussäure, unters. v. de la Rue LXIV 23.
Nitrogentianin LXII 122.
Nitromannit, v. Sobrero, Flores do Monte u. Ménard LXIV 397.
Nitrometacetonsäure, von Laurent und Chancel LXIV 331.
Nitrotoluylsäure, unters. v. Noad LXIII 281.

O.

Odmyl, Schwefel-, entdeckt von Anderson LXIII 380.
Oele, fixe, Zersetzungsproducte derselben mit Schwefel, v. Anderson LXIII 370.
Oelsäure aus Behenöl LXIV 345.
Oenanthylsäure, erh. aus Oenanthol LXI 39.
Oenanthol, Einwirkung des Chlors auf dasselbe LXI 44.
— Notiz über die Constitution desselben, v. Williamson LXI 38.
Olivil, Entstehung desselb. LXIII 75.
Olivin, Analyse v. Rhodius LXIII 216.
Opiansäure, analys. von Laurent LXII 104.
Osman-Osmiumsäure, entdeckt von Fritzsche u. Struve LXIV 263.
Osmiumverbindungen, Einwirkung der schwefligen Säure auf dieselben LXIII 355.
Oxysylvinsäure, Entstehung derselben LXIII 63.
Ozon, über dasselbe, von Schönbein LXIV 231.
Ozontheorie, Bemerkungen und Versuche darüber, von Williamson LXI 13.

P.

Palagonit, analysirt von Bunsen LXI 268.
Palladium, über einige Verbindungen desselben, v. Fischer LXIV 260.
Paracyan, über dasselbe, von Delbrück LXIV 296.
Parapektin, v. Frémy LXIV 384.
— -säure — — 385.
Pastoharz, Entstehung desselben, LXIII 77.
Peganum Harmala, Bestandtheile der Samen derselben LXIV 360.

Pektase, von Frémy LXIV 383.
Pektin, analys. v. Poumarède u. Figuier LXIV 387.
— von Frémy LXIV 383.
Pektinsäure, v. Frémy LXIV 385.
Pektose, von Frémy LXIV 383.
Pektosinsäure, v. Frémy LXIV 385.
Pentathionsäure, über dieselbe, von Lenoir LXII 253.
Perubalsamharz, Entstehung desselben LXIII 72.
Pfannenstein, aus Friedrichshall, Analyse desselben LXIII 135.
Pflanzen, Ernährungsprocefs derselben, Beiträge von Polstorff LXII 180. Bemerkungen dazu v. Liebig LXII 194.
Phaeoretin, Entstehung desselben LXIII 67.
Phenylsäure, gechlorte, v. Saint-Evre LXIV 311.
Phlobaphen, Entstehung desselben LXIII 53.
Phosphamid LXIV 253.
Phosphor, Schmelzpunct und spec. Wärme desselben, nach Desains LXIV 182.
— Verbindungen desselben mit Stickstoff, von Gerhardt LXIV 252.
— Allotropie desselben LXIV 252.
Phosphorocalcit, analys. von Rhodius LXII 369.
Phosphoroxychlorür LXIV 245.
Phosphorsäure, Bestimmung derselben, nach Räwsky LXIV 409.
— Vorkommen in der Fleischflüssigkeit LXII 332
— über die Darstellung derselben nach Gregory, von Maddrell LXI 53.
Phosphorsaures Natron, Absorptionsvermögen desselben für kohlens. Natron LXII 349.
Picroerythrin, analys. v. Schunck LXI 75.
Picryl, analys. von Laurent LXII 103.
Pimarsäure, Entstehung derselben LXIII 61.
Pininsäure, Entstehung derselben LXIII 61.
Pinus abies, Harz, Entstehung desselben LXIII 63.
Pinus sylvestris, Harz, Entstehung desselben LXIII 63.
Pipèrin, analysirt von Laurent LXII 98.
Platanus albus, Harz, Entstehung desselben LXIII 65.
Platin, Bildung einer blauen Oxydationsstufe desselben LXIV 268.
Platin, Vorkommen desselben im Silber LXIV 294.
Platincyanür, analys. v. Quadrat LXIII 186.
Platincyanwasserstoff, analysirt von Quadrat LXIII 187.
Platincyanverbindungen, analys. v. Quadrat LXIII 164.
— unters. v. Knop u. Schnedermann LXIV 300.
Platinerze, über Auflösen derselben, von Hess LXIV 267.
Platinverbindungen, neue, aus dem grünen Magnus'schen Salz, von Räwsky LXIV 309.
— Einwirkung der schwefligen Säure auf dieselben LXIII 357.
— dem Magnus'schen Salze isomere, v. Peyrone LXI 178.
Protein, über die Nichtexistenz eines schwefelfreien, von Fleitmann LXI 121.
— chlorigsaures LXI 248.
Pseudoerythrin, identisch mit Erythrinsäureäther LXI 72.
Pyrochlor, über den Thorerdegehalt desselben LXI 264.
Pyroxylin, siehe Schiefsbaumwolle.

Q.

Quecksilberlösungen, Verhalten gegen Zink, untersucht von Rose LXIV 273.
Quecksilberoxydul, milchs. LXIII 95.
— — basisches LXIII 96.

R.

Ricinölsäure, unters. v. Saalmüller LXIV 114.
Ricinusöl, fette Säuren desselben, unters. von Saalmüller LXIV 108.
— und Ricinölsäure, Verhalten derselben zu schwefliger Säure LXIV 125.
Rocella tinctoria, über die darin enthaltenen Stoffe, v. Schunck LXI 64.
Rocellsäure, analys. von Schunck LXI 78.

Rohrzucker, Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure LXIV 398.
Rutheniumverbindungen, Einwirkung der schwefligen Säure auf dieselben LXIII 359.

S.

Salicylsaures Methyloxyd, Einwirk. der Salpetersäure und Schwefelsäure auf dasselbe, v. Cahours LXIV 396.
Salpeter und salpetersaure Salze, quantitative Bestimmung derselben, von Peleuze LXIV 399.
Salpetersäure, neue Methode der Analyse derselben von Crum LXII 233.
— Umwandlung in Ammoniak, v. Kuhlmann LXIV 233.
Sandelholz, über den Farbstoff desselben, von Bolley LXII 150.
Santonin, Entsteh. desselb. LXIII 55.
— Unters. desselben, von Heldt LXII 10.
— -Baryt LXIII 30.
— -Bleioxyd LXIII 30.
— -Kali LXIII 27.
— -Kalk LXIII 28.
— -Natron LXIII 24.
— gechlortes LXIII 35.
Sarkosin, entdeckt von Liebig LXII 310.
— -Platinchlorid LXII 313.
— schwefelsaures LXII 314.
Saturationen, über dieselben, von Mohr LXI 81.
Sauerstoff, Oxydation durch denselben im elektrischen Strom, von Kolbe LXIV 236.
Sauerstoffgas, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 3.
Schiefsbaumwolle, über dieselbe LXIV 391.
— über dieselbe, v. Crum LXII 233.
Schleimhautepithelium, Zusammensetzung desselben, unters. von Gorup-Besanez LXI 49.
Schleimsäure und Salze derselben, unters. v. Hagen LXIV 347.
Schmelzpunct, latente Schmelzwärme, von Person LXIV 179.
Schwammkohle, officielle, analys. von Heyl LXII 87.
Schwefel, neue Säuren desselben, nach Plessy LXIV 247; von Fordos und Gélis 249.
Schwefelbestimmung, von Heintz LXIV 403.
— neue Methode, von Weidenbusch LXI 370.
Schwefelcalcium, basisches LXIII 257.
Schwefelcyanammonium, einfache Darstellung desselben, von Liebig LXI 126.
Schweflige Säure, Trennung derselben von Kohlensäure, v. Persoz LXIV 408.
Schwefelwasserstoff, Einwirk. desselben auf Oxyde des Stickstoffs LXIV 233.
Schwefelphosphorsäure, v. Wurtz LXIV 245.
Schwefelsäure, wasserfreie, Bildung nach Barreswil LXIV 245.
— Zersetzung derselben durch Schwefelnatrium LXIII 247.
Schwefligsaure Salze, unters. von Muspratt LXIV 240.
Schweinegalle, Untersuchung derselben, von Gundelach und Strecker LXI 205.
Schwerspath, Analyse des Nauroder, von Fresenius LXIII 390.
Schnee, spec. Gew. derselben LXI 163.
Selen, Atomgewicht desselben, nach Sacc LXIV 221.
Selenaldin, über dasselbe, von Wöhler und Liebig LXI 11.
Selenige Säure, Wirkung des Zinks auf dieselbe LXIII 279.
Selenmercaptan, über dasselbe, von Siemens LXI 360.
Siedepunct verschiedener Flüssigkeiten, beobachtet von Kopp LXIV 212.
Silber, Kobaltidcyan- LXII 177.
— -ammoniak, Kobaltidcyan LXII 177.
Silberoxyd, anacardsaures LXIII 151.
— butteressigsaures LXI 348.
— cholsterinsaures LXII 228.
— cyanursaures, neutr. LXII 242.
— -Ammoniak, cyanursaures LXII 244.
— -Kali, cyanursaures LXII 244.
— cyanursaures, basisches LXII 244.
— hyocholinsaures LXII 222.

Silberoxyd, milchsaures LXIII 89.
— nitrotoluylsaures LXIII 299.
— oenanthylsaures LXI 41.
— osmun-osmiumsaures LXIV 267.
— ricinölsaures LXIV 122.
— schleimsaures LXIV 350.
— toluylsaures LXIII 293.
Soda, rohe, Analyse derselben LXI 131.
Sodabereitung, Procefs derselb., nach Unger LXI 129.
— Procefs derselben, unters. von Unger LXIII 240.
Spatheisenstein, Zersetzung desselben in höherer Temperatur, v. Glasson LXII 89.
Specifisches Gewicht von Flüssigkeiten, Bestimmung desselb., nach Alexander LXIV 153.
Spinell, künstliche Darstellung, nach Ebelmen LXIV 287.
Stickoxydgas, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 3.
Stickoxydul, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 3.
Stickstoff, Bestimmung desselben in organischen Substanzen, von Péligot LXIV 402.
Stokkr, Beschreib. desselb. LXII 38.
Strontian, metaphosphors. LXI 61.
— milchsaurer LXIII 115.
— ricinölsaurer LXIV 119.
Styracin, Entstehung ders. LXIII 58.
Sylvinsäure, Entstehung derselben LXIII 61.

T.

Talkerde, Atomgewicht derselben von Scheerer LXIV 220.
Tannin, über die Natur der Lösung bei der Extraction mit Aether, v. Mohr LXI 352.
Terebenzinsäure, v. Cailliot LXIV 377.
Terechrysinsäure, von Cailliot LXIV 378.
Terephtalsäure, von Cailliot LXIV 376.
Terpentinöl, Zersetzungsprod. desselben durch Salpetersäure, von Cailliot LXIV 376.
Thaubildung, Theorie derselben, v. Melloni LXIV 188.
Theobromin, Zusammensetzung desselben und einige Verbindungen, von Glasson LXI 335.
Theobromin-Platinchlorid LXI 340.
— salzsaures LXI 338.
— und salpetersaures Silberoxyd LXI 339.
— Oxydationsproduct LXI 341.
Thialdin, über dasselbe, von Wöhler und Liebig LXI 1.
— salzsaures LXI 7.
— salpetersaures LXI 9.
Thonerde, Trennung von Nickel LXIV 419.
Thorerde im Pyrochlor LXI 264.
Titan, Atomgewicht desselben, nach Pierre LXIV 220.
Thymianöl, Unters. desselben von Daveri LXIV 374.
Titan, Verbindungen, unters. von Ebelmen LXIV 269.
Tolubalsam, Untersuchung desselben, von Kopp LXIV 372.
Tolnidinplatinchlorid LXIII 307.
Toluol, Darstellung aus Toluylsäure LXIII 305.
Toluylsäure, untersucht von Noad LXIII 281.
Trauben, Aschenanalys. v. Crasso LXII 59.
Tyrosin (?) in Cochenille LXIV 37.
Tuffgebirg, Beitrag zur Kenntnifs des isländischen, von Bunsen LXI 265.

U.

Ueberchromsäure, von Barreswil LXIV 275.
Uranoxyd, milchsaures LXIII 99.

V.

Valeramid LXIV 334.
Valeronitril, Oxydationsproduct des Albumins, Fibrins etc. LXIV 77.
Verdauungsprocefs, über das Wesen desselben, v. Schmidt LXI 311.
Vergoldung, Unterscheidung der galvanischen LXIV 269.
Viridinsäure, unters. v. Rochleder LXIII 194.
Vivianit, über die Bildung desselben im Thierkörper, von Schlofsberger LXII 382.

W.

Wärme, Zersetzen des Wassers durch dieselbe, von Grove LXIII 1.

Wärme, über das mechanische Aequivalent derselben, von Joule LXIV 148.
— strahlende, unters. v. Knoblauch LXIV 193.
Wallnufsasche, analys. v. Glasson LXI 343.
Wasser, Zersetzung desselben durch Wärme, von Grove LXIII 1.
— mineralisches, von Liebenstein, analys. von Liebig LXIII 221.
— von Friedrichshall, anal. von Liebig LXIII 127.
— aus der Reykjahlider Solfatara LXII 11.
— mineralisches, von Kostreiniz, anal. von Hruschauer LXIII 229.
— Anal. das des Geisirs LXII 49.
— mineralisches, von Bath, anal. von Merck u. Galloway LXIII 318.
Wasserstoffgas, Einwirkung des glühenden Platindrahts auf dasselbe LXIII 4.
Weine, chemische Untersuchung einiger des Rheingaus, v. Fresenius LXIII 384.
Weinsäure. Wassergehalt einiger Salze, nach Berlin LXIV 358.
Weinsaures Wismuthoxyd-Kali, anal. von Schwarzenberg LXI 244.
Weinstock, anorganische Bestandtheile desselben, anal. v. Crasso LXII 59.
Wismuthoxyd-Kali, oxalsaures, anal. v. Schwarzenberg LXIV 126.

X.

Xanthelen, über dasselbe, v. Zeise LXII 378.
Xanthogensaures Kali, Einwirkung des Jods auf dasselbe, v. Desains LXIV 325.

Z.

Zink, Wirkung desselben auf selenige Säure LXIII 279.
— Verhalten gegen Quecksilberlösung, unters. von Rose LXIV 273.
Zinkoxyd, milchsaures LXIII 103.
— milchsaures LXII 330.
— ricinölsaures LXIV 120.
Zinn, Trennung desselben von Antimon, von Rose LXIV 404.
Zinnoxydul, milchsaures LXIII 97.
Zinnoxydulsalze, unters. v. Bouquet LXIV 278.
Zinnsalzfabrication, über dieselbe, von Nöllner LXIII 120.
Zuckerasche, Zusammensetzung derselben, von Richardson LXIV 398.

Autorenregister.

A.

Abel, über Oxydationsproducte des Cumols mittelst Salpeters. LXIII 308.

Alexander, über die Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten LXIV 153.

Anderson, üb. einige Zersetzungsproducte der fixen Oele mit Schwefel LXIII 370.

B.

Barral, Unterscheidung der Feuervergoldung von der galvanischen LXIV 269.

Barreswil, Bildung von wasserfreier Schwefelsäure LXIV 245

— üb. Ueberchromsäure LXIV 275.

Baumert, über die Zusammensetzung des Gentianins LXII 106.

Becquerel, über die Zersetzung der Alkalisalze durch Eisen bei Gegenwart von Wasser und Luft LXIV 280.

Bensch, über die Liebig'sche Darstellungsmethode arsenfreien Antimons LXIII 273.

— über die Gegenwart von Milchzucker in der Milch der Fleischfresser LXI 221.

— über die Darstellung der Milchsäure und Buttersäure LXI 174.

Berlin, Wassergehalt einiger weinsauren Salze LXIV 358.

Bineau, über saures ameisensaures Kali und Natron LXIV 320.

Böhme, Metacetonsäure und Buttersäure aus faulen Erbsen LXIV 328.

Bolley, über Preifser's Methode der Reindarstellung organischer Pigmente und seine Theorie von deren Constitution LXII 129.

— über den Farbstoff des Sandelholzes LXII 150.

— und Wydler, über den Farbstoff der Anchusa tinctoria LXII 141.

Bouis, Einwirkung von Chlor auf Holzgeist LXIV 316.

— Einwirkung des Chlors auf Cyanquecksilber LXIV 305.

Bouquet, über Zinnoxydulsalze LXIV 278.

Brunner, C., Versuche über Cohäsion von Flüssigkeiten LXIV 140.

Budge, Zucker im Hühnereiweifs LXIV 127.

Bunsen, Beitrag zur Kenntnifs des isländischen Tuffgebirgs LXI 265.

— über den innern Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Islands LXII 1.

Bussy, über die beiden Varietäten der arsenigen Säure LXIV 286.

C.

Cahours, Einwirkung von Brom auf Alkalisalze von Citronensäure, Itaconsäure LXIV 350.

— über Methyloxyd-Sulfocarbonat und Methylsulfür - Sulfocarbonat LXIV 311.

— Einwirkung von Chlor auf Aetherarten der Methylreihe LXIV 312.

— über die Einwirkung v. Schwefelsäure und Salpetersäure auf organische Substanzen LXIV 396.

— über einige neue schwefelhaltige Verbindungen des Aethyls und Methyls LXI 91.

Cailliot, Zersetzungsproducte des Terpentinöls durch Salpetersäure LXIV 376.

Chancel und Laurent, Nitrometacetonsäure, neue Darstellung der Nitrile LXIV 331.

Chevallier, Entdeckung von kohlensaurem Kali in doppelt-kohlensaurem Alkali LXIV 293.

Claufs, Beiträge zur Kenntnifs der Platinmetalle LXIII 337.

Clemm, Darstellung von Cyankalium LXI 250.

Cloëz, über Aether-Sulfoxyphosphorsäure LXIV 321.
Cotterau, Unterscheidung der Arsenikflecken von Antimonflecken LXIV 420.
Crasso, Beiträge zur Kenntnifs der anorganischen Bestandtheile des Weinstocks LXII 59.
Crum, W., über eine neue Methode der Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf Schiefsbaumwolle LXII 233.
Crum, A., über die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren LXIII 394.

D.

De la Rue, Warren, Unters. der Cochenille LXIV 1.
Delbos, über Amide des Naphtalidams LXIV 370.
Delbrück, über Cyan und Paracyan LXIV 296.
Desains, Schmelzpunct und specifische Wärme des Phosphors LXIV 182.
— Einwirkung des Jods auf xanthogensaures Kali und analoge Salze LXIV 325.
Diesel, über die Zersetzung des Jodkaliums durch Säuren LXIV 237.
Doveri, über einige Eigenschaften der Kieselsäure LXIV 256.
— Unters. des Thymianöls LXIV 374.
Dumas, Malaguti und Leblanc, über die Identität der Metacetonsäure und Butteressigsäure LXIV 329.
— über Amide und Nitrile LXIV 332.

E.

Ebelmen, über die künstliche Darstellung von Mineralien LXIV 287.
— über einige Verbindungen des Titans LXIV 269.
Engelhardt und Maddrell, über die Milchsäure und ihre Salze LXIII 83.

F.

Faraday, Gefrieren des Quecksilbers im rothglühenden Tiegel LXIV 185.
Figuier, Darstellung des Goldoxyds LXIV 295.
— und Poumarède, über Holzfaser und einige damit isomere Körper LXIV 387.
Filhol, über Atomgewicht und Dichte LXIV 155.
Fischer, N. W., über einige Verbindungen des Palladiums LXIV 260.
Fleitmann, über die Nichtexistenz eines schwefelfreien Proteïns LXI 121.
Fonberg, Beobachtungen üb. Blut und Harn diabetischer Kranken LXIII 360.
Fordos und Gélis, über eine neue Säure des Schwefels LXIV 249.
Frankenheim, über Cohäsion von Flüssigkeiten LXIV 143.
— über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch Wärme LXIV 158.
Frémy, über gallertartige Pflanzenstoffe LXIV 383.
— über Hydrate LXIV 223.
Fresenius, über die Constitution der Alkaloïde LXI 149.
— chemische Untersuchung einiger Weine des Rheingaues von 1846, nebst Bemerkungen über Nachgährung LXIII 387.
— Analyse des Schwerspaths von Naurod, nebst Bemerkungen über eine Correction bei analyt. Methoden LXIII 390.
Fritzsche, über die Bestandtheile der Samen von Peganum Harmala LXIV 360.
— und Struve, über Osman-Osmiumsäure LXIV 263.

G.

Galloway und Merck, Analyse der Thermalquelle von Bath LXIII 318.
Gélis und Fordos, über eine neue Säure des Schwefels LXIV 249.
Gerhardt, Betrachtungen über einige Salze LXIV 284.
— über die Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff LXIV 252.
Gladstone, über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Glasson, über die Zersetzung des Spatheisensteins in höherer Temperatur LXII 89.

Glasson, Zusammensetzung des Theobromins und einiger Verbindungen desselben LXI 335.
— Analyse der Wallnusasche LXI 343.
Gorup-Besanez, Notiz über den Kieselerdegehalt der Vogelfedern LXI 46.
— über die Zusammensetzung des Schleimhaut-Epitheliums LXI 49.
Gregory, über eine fette Substanz, von einem thierischen Körper herrührend LXI 361.
— über einen schwarzen humusartigen Körper der auf der Oberfläche eines schottischen See's nach einem schwachen Erdbeben gefunden wurde LXI 365.
— über ein arsenhaltiges Pulver aus dem Magen einer kranken Frau LXI 367.
— über den Kobalt- und Nickelgehalt des Braunsteins LXIII 277.
— über die Darstellung der Hippursäure LXIII 125.
— über den Gehalt einiger Fleischsorten an Kreatin LXIV 100.
Grove, über gewisse Phänomene des elektrischen Glühens nnd über die Zersetzung des Wassers durch die Wärme LXIII 1.
Guckelberger, über die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und Leims durch Braunstein und Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure LXIV 39.
Gundelach und Strecker, Untersuchung der Schweinegalle LXII 205.

H.

Hagen, Unters. der schleimsauren Salze LXIV 347.
Hecker u Schmidt, über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Heintz, Methode der Schwefelbestimmung LXIV 403.
Heldt, über die Natur des Santonins und die Gesetze der Harzbildung LXIII 10.
Henneberg, über die anorganischen Bestandtheile des Hühnerbluts LXI 255.
Hess, über Auflösung der Platinerze LXIV 267.
Heyl, Analyse der officinellen Schwammkohle LXII 87.
— Analyse eines nickelhaltigen Glockenmetalls LXII 85.
Hittorf, über Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins LXIV 268.
How und Rowney, Aschenanalyse des Apfelsinenbaums LXIII 333.
Hruschauer, Untersuchung der Mineralquelle v. Kostreiniz LXIII 229.

J.

Jackson, Entdeckung der Wirkung des Aetherdampfes LXI 246.
Jacquelain, über Chromchlorür LXIV 275.
— über vortheilhafte Darstellung von doppelt-chromsaurem Kali, Bleioxyd und Kalk LXIV 272.
— Einwirkung einer hohen Temperatur auf Diamant LXIV 256.
Iljenko, über die Fäulnifsproducte des Thiercaseïns LXIII 264.
Joule, über das mechanische Aequivalent der Wärme LXIV 148.

K.

Kerckhoff und Reuter, über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Kindt, Entdeckung von Baumwolle in Leinen LXI 253.
Knapp, Bemerkungen über die Vorschläge zu wohlfeilerem Brode mittelst Rüben etc. LXI 209.
Knoblauch, über strahlende Wärme LXIV 193.
Knop und Schnedermann, über Platincyanverbindungen LXIV 300.
Kobell, quantitative Bestimmung des Arsens LXIV 410.
Kolbe, Zersetzung der Baldriansäure durch den elektrischen Strom LXIV 339.
— Oxydation durch Sauerstoff im elektrischen Strom LXIV 236.
Kolmadin und Svanberg, über mesoxalsauren Baryt und Kalk LXIV 308.
Kopp, E., Einwirkung v. Schwefelwasserstoff auf salpetersaures und salpetrigsaures Aethyloxyd LXIV 320.
— über Tolubalsam LXIV 372.

Kopp, H., über Siedepunct, spec. Gewicht und Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Wärme LXIV 212.
Kreating, Härtung des Gypses LXIV 293.
Kuhlmann, üb. hydraulische Kalke, Cemente etc. LXIV 289.
— über Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure und umgekehrt LXIV 233.

L.

Lachmann, meteorischer Verlauf der Monate Mai, Juni, Juli, August 1846 LXII 198.
Laurent, über die Zusammensetzung der Alkaloïde und anderer stickstoffhaltiger Körper LXII 95.
— und Chancel, Nitrometacetonsäure, neue Darstellung der Nitrile LXIV 331.
Leconte, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxyde des Stickstoffs LXIV 233.
Leblanc, Malaguti u. Dumas, siehe Dumas.
Lenoir, über Pentathionsäure LXII 253.
Lewy, Analyse eines sauren Mineralwassers aus Neugranada LXIV 292.
Liebig, über den Uebergang des phosphorsauren Kalks in die Pflanzen LXI 128.
— Darstellung von Mellonkalium LXI 262.
— einfache Darstellung v. Schwefelcyanammonium, Reagens auf Blausäure LXI 126.
— über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches LXII 257.
— Bemerkungen zu Polstorffs Versuchen über den Ernährungsprocefs der Pflanzen LXII 194.
— Analyse des Mineralwassers von Liebenstein LXIII 221.
— Analyse des Bitterwassers von Friedrichshall LXIII 127.
— und Wöhler, über Thialdin und Selenaldin LXI 1.
Luyet, über Fluor LXIV 239.

M.

Maddrell, über die Darstellung der Phosphorsäure, das anomale Salz von Gregory, sowie über die metaphosphorsauren Salze LXI 53.
Maddrell u. Engelhardt, über die Milchsäure und ihre Salze LXIII 83.
Malaguti, Leblanc und Dumas, siehe Dumas.
Melloni, über die Theorie der Thaubildung LXIV 188.
Merck und Galloway, Analyse der Thermalquelle von Bath LXIII 318.
Millon, über salpetrigsaures Ammoniak LXIV 232.
Mohr, über die Natur der Tanninlösung, die bei der Extraction mit Aether erhalten wird LXI 352.
— über Saturationen LXI 81.
Monthiers, über Doppelcyanüre LXIV 297.
Muspratt, Sh., über schwefligsaure Salze LXIV 240.

N.

Napoli, über Allotropie des Phosphors LXIV 252.
Naumann, über polymere Isomorphie LXIV 222.
Nicholson, über Caffeïn und einige seiner Verbindungen LXII 71.
Nicklès, über eine aus rohem Weinstein entstehende eigenthümliche Säure LXI 343.
Noad, über die Einwirkung des Zinks auf selenige Säure LXIII 281.
Nöllner, über Zinnsalzfabrication LXIII 120.

P.

Péligot, Stickstoffbestimmung organischer Substanzen LXIV 402.
— über Antimonoxdsalze LXIV 280.
— Analyse der Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Pelouze, über die quantitative Bestimmung der Salpetersäure u. des Salpeters LXIV 399.
— über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Person, über Schmelzwärme, Schmelzpunct und Gefrierpunct LXIV 179.
Persoz, Trennung der schwefligen Säure von Kohlensäure LXIV 408.
Pettenkofer, über die Verbreitung des Platins LXIV 294.

Peyrone, über einige, d. Magnus'schen Salze isomere Körper LXI 178.
Pierre, über das Atomgewicht des Titans LXIV 220.
— Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkiesel LXIV 259.
— über Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Wärme LXIV 158.
— über Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure LXIV 271.
Plessy, über neue Säuren des Schwefels LXIV 247.
Poggiale, über neue Verbindungen des Cyanquecksilbers LXIV 302.
Poiseuille, üb. Ausflufsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten durch enge Röhren LXIV 128.
Polstorff, Beiträge zum Ernährungsprocefs der Pflanzen LXII 180.
Poselger, über Verunreinigung des Broms LXIV 237.
Poumarède und Figuier, über Holzfaser und einige damit isomere Körper LXIV 387.

Q.

Quadrat, über Platincyanverbindungen LXIII 164.

R.

Raewsky, Platinverbindungen aus dem Magnus'schen Salze LXIV 309.
— Bestimmung der Phosphorsäure LXIV 409.
Rammelsberg, Producte der Cyanüre beim Erhitzen LXIV 298.
Ransome, über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Regnault, neues Hygrometer LXIV 187.
Reuter und Kerckhoff, über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Rhodius, Analyse des Phosphorocalcits, Ehlits und Bleioxyd-Chlorbleis LXII 369.
— über das Vorkommen von metallischem Kupfer in zersetztem Basalt LXIII 212.
Richardson, über die Zusammensetzung d. Zuckerasche LXIV 398.
Rieckher, über Kartoffelfuselöl LXIV 336.
Rochleder, über Bohearsäure und die Gerbsäure der Blätter von Thea bohea LXIII 202.
— Untersuchung der Kaffeebohnen LXIII 193.
Rose, Verhalten des Zinks gegen Quecksilberlösungen LXIV 273.
— über goldhaltiges Glas LXIV 288.
— über die Trennung des Nickels von Kobalt und anderen Metallen LXIV 411.
— über die Trennung des Zinns von Antimon LXIV 404.
Rowney und How, Aschenanalyse des Apfelsinenbaums LXIII 333.
— Analyse des böhmischen Glases, das zu Verbrennungsröhren benutzt wird LXII 83.
Rudberg, Wärmemengen in Metallgemischen LXIV 183.
Ruickholdt, über Corydalin LXIV. 369.

S.

Saalmüller, über die fetten Säuren des Ricinusöls LXIV 108.
Sacc, über das Atomgewicht des Titans LXIV 221.
Saint-Evre, über fette Säuren der Cocusbutter LXIV 341.
— Einwirkung von Chlorgas auf benzoësaures Kali LXIV 310.
Sandberger, Analyse des Geisirwassers LXII 49.
Scheerer, über das Atomgewicht der Talkerde LXIV 220.
Schlofsberger, über die Bildung von Vivianit im thierischen Organismus LXII 382.
Schmidt, über das Wesen des Verdauungsprocesses LXI 311.
— über Mikrokrystallometrie LXI 323.
— über Knochenerweichung durch Milchsäurebildung LXI 329.
— über das specifische Gewicht des Albumins, Fibrins, der Blutkörperchen und Sehnen LXI 156.
— über die Zusammensetzung der Blutkörperchen und die Ermittelung der Blutmischung aus dem spec. Gewicht LXI 165.
— über Gährungsversuche LXI 168.
— über das Vorkommen des oxalsauren Kalks in den einfachsten

Zellenpflanzen und dem Secret der Schleimhäute LXI 288.
Schmidt, üb. eigenthümliche Krystallisationsphänomene des Kalkoxalats LXI 307.
— und Hecker, über Schiefsbaumwolle LXIV 391.
Schnedermann und Knop, über Platincyanverbindungen LXIV 300.
Schönbein, über Ozon LXIV 231.
Schunck, über die in Rocella tinctoria enthaltenen Stoffe LXI 64.
Schwarzenberg, über oxalsaures Wismuthoxyd-Kali LXIV 126.
— über weinsaures Wismuthoxyd-Kali LXI 244.
Schweitzer, chromsaures Kali und arsenige Säure u. Stickoxyd LXIV 276.
— chromsaure Kali-Talkerde.
Siemens, über Selenmercaptan LXI 360.
Smith, T. u. H., Darstellung der Baldriasäure LXIV 338.
— über Gefrieren des Wassers unter der Luftpumpe LXIV 185.
Sobrero, Behandlung verschiedener Körper mit Schwefelsäure und Salpetersäure LXIV 397.
Soubeiran, Gutta percha LXIV 380.
Städeler, über die Bildung des Chlorals aus Stärke und ein neues Zersetzungsproduct desselben LXI 101.
— über die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte LXIII 137.
Stafs, über Acetal LXIV 322.
Strecker, über die Reaction auf Milchsäure, nach Pelouze LXI 216.
— über Barreswils Trennungsmethode des Kobalts von Mangan LXI 219.
— Bemerkungen zur Untersuchung des Behenöls von Völker LXIV 346.
— und Gundelach, Untersuchung der Schweinegalle LXII 205.
Struve u. Fritzsche, über Osmanosmiumsäure LXIV 263.
Svanberg und Kolmodin, über mesoxalsauren Baryt und Kalk LXIV 308.

T.

Thomson, über den Einfluss der Futterarten auf die Erzeugung von Milch und Butter LXI 228.
Thomson, R. D., über die Beziehung der Nahrung zum Thierkörper LXI 280.

U.

Unger, über den Procefs der Sodabereitung LXIII 240.
— über den Procefs der Sodabereitung LXI 129.

V.

Vohl, quantitative Bestimmung des Chroms durch Kohlensäure LXIII 398.
Völcker, über Behenöl LXIV 342.
Vry, de, Chemische Notizen LXI 248.

W.

Wackenroder, über Corydalin LXIV 369.
Wagner, Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol LXIV 293.
Walchner, über die Verbreitung des Kupfers un Arsens LXI 205.
Weidenbusch, Analyse des Albumins aus Fisch- und Hühnerfleisch; neue Bestimmungsmethode des Schwefels LXI 370.
Werthheim, über Elasticität und Cohäsion der Gewebe des menschlichen Körpers LXIV 149.
Will, über das Vorkommen von arseniger Säure und anderen Metalloxyden in Mineralquellen LXI 192.
— Unters. des Mineralwassers von Reipoldsau LXI 181.
Williamson, Bemerkungen und Versuche über die Ozontheorie LXI 13.
— Notiz über die Constitution des Oenanthols LXI 38.
Wöhler, über den Thorerdegehalt des Pyrochlors LXI 264.
— über die Constitution der Cyanursäure LXII 241.
— über die Wirkung des Zinks auf selenige Säure LXIII 279.
— und Liebig, über Thialdin und Selenaldin LXI 1.

Wurtz, über einige Cyanverbindungen LXIV 307.
— über Schwefelphosphorsäure und Phosphoroxychlorür LXIV 245.
Wydler und Bolley, über den Farbstoff der Anchusa tinctoria LXII 141.

Z.

Zeise, über Carotin LXII 380.
Zeise, über die Wirkung zwischen Kali - Methyloxyd - Sulfocarbonat und Jod und über das ölförmige Product bei der Bildung des xanthogensauren Kupferoxyduls LXII 375.
Zwenger, über Kobaltidcyanwasserstoffsäure LXII 157.

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giefsen.